ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · K. F. BONHOEFFER · G. JOOS · K. L. WOLF

ABTEILUNG A

CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE

171. BAND, 3./4. HEFT

MIT [illegible] FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG 1934 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

Z. physik. Chem. (A)

Ausgegeben im Dezember 1934

Printed in Germany

Der Abonnementspreis beträgt pro Band RM 26.80

Inhalt.

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

G. P. Lutschinsky, Die Temperaturabhängigkeit der Viskosität von Tetrachloriden der Elemente der IV. Gruppe des periodischen Systems. (Mit 5 Figuren im Text.) (Eingegangen am 16. 10. 34.)

C. Stöber, *A. Braida* und *G. Jander*, Über die Farbe und den Verteilungszustand von Tellursäure und Alkalitelluraten in wässerigen Lösungen verschiedener $[H^+]$. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 16. 11. 34.)

Über hochpolymere Verbindungen.

101. Mitteilung[1]).

Zusammenhänge zwischen Solvatation, Löslichkeit und Viscosität von Polystyrolen[2]).

Von

H. Staudinger und W. Heuer.

(Mitteilung aus dem Chemischen Universitätslaboratorium Freiburg, Breisgau.)

(Mit 9 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 22. 8. 34.)

1. Zur Bestimmung der Löslichkeit der Polystyrole in einem Lösungsmittel wurde ein Verfahren angewendet, das sich auf die Ausfällung mit einem Fällungsmittel gründet.

2. Es wird die Löslichkeit von polymerhomologen Polystyrolen in organischen Lösungsmitteln ermittelt; die Unterschiede in der Löslichkeit werden auf Unterschiede in der Solvatation zurückgeführt: Die Lösungsmittel, die Polystyrol leicht lösen, solvatisieren alle Gruppen des Moleküls, diejenigen dagegen, die Polystyrol schwer lösen, wie Essigester und Methyläthylketon, solvatisieren vor allem die aromatischen Reste.

3. Die Löslichkeit von polymerhomologen Polystyrolen nimmt mit steigendem Molekulargewicht ab, und zwar bei den hemikolloiden sehr rasch, bei den mesokolloiden und eukolloiden langsam.

4. Die spezifische Viscosität in guten Lösungsmitteln ist höher als in schlechten. Es besteht also ein Zusammenhang zwischen Viscosität der Lösung und Solvatation der Moleküle.

5. Gemische von Lösungs- und Fällungsmittel verhalten sich wie schlechte Lösungsmittel und liefern mit Polystyrol niederviscose Lösungen.

6. Die spezifische Viscosität polymerhomologer Polystyrole ändert sich mit steigendem Molekulargewicht in guten und schlechten Lösungsmitteln nicht proportional.

7. Es ergeben sich auf Grund von Viscositätsmessungen in Benzol, einem guten Lösungsmittel, und Methyläthylketon, einem schlechten Lösungsmittel, übereinstimmende Molekulargewichte nur bei Hemikolloiden und Mesokolloiden. Dagegen differieren die auf Grund von Viscositätsmessungen errechneten Molekulargewichte der Eukolloide sehr stark.

---

[1]) 100. Mitteilung, Naturwiss. **22** (1934) im Druck; 99. Mitteilung, Ber. dtsch. chem. Ges. **67** (1934) 1242. [2]) Vgl. Staudinger, H. und Heuer, W., in: Die hochmolekularen organischen Verbindungen: Kautschuk und Cellulose. Berlin: J. Springer 1932. S. 156. Im folgenden als „Buch" zitiert; ferner frühere Arbeiten dieser Autoren, z. B.: Ber. dtsch. chem. Ges. **63** (1930) 222.

8. Die Beziehung $\log \frac{\eta_{sp}}{c} = K_{St} \cdot c + \left[\log \frac{\eta_{sp}}{c}\right]_{c \to 0}$ ist im Gebiet der konzentrierten Sollösung und der Gellösung gültig.

9. Die K_{St}-Konstante ist annähernd unabhängig von Lösungsmittel und Temperatur.

10. Es wird folgende neue Formel zur Berechnung der Molekulargewichte der Polystyrole aufgestellt: $M = \frac{K_{St} - 0{\cdot}17}{1{\cdot}5 \cdot 10^{-5}}$.

11. Die Abweichungen vom Hagen-Poiseuilleschen Gesetz sind beim eukolloiden Polystyrol in schlechten Lösungsmitteln geringer als in guten Lösungsmitteln.

12. Das Ergebnis, dass die K_{St}-Konstante für ein Polystyrol unabhängig vom Lösungsmittel den gleichen Wert hat, bestätigt die Annahme, dass die Form der Fadenmoleküle in den verschiedenen Lösungsmitteln weitgehend die gleiche ist.

13. Homöopolare organische Stoffe mit Fadenmolekülen sind je nach ihrem Molekulargewicht in verschiedenen Lösungszuständen bekannt: Bei niedermolekularen Stoffen bis zum Molekulargewicht etwa 1000 sind verdünnte Lösungen Sollösungen; in sehr konzentrierten Lösungen liegen Assoziationen vor. Hier fehlt der Zustand der Gellösung. Bei hochmolekularen Stoffen mit einem Molekulargewicht über 100000 sind nur sehr verdünnte Lösungen Sollösungen, während konzentriertere Lösungen Gellösungen sind. Lösungen, in denen Assoziationen auftreten, sind hier unbekannt.

I. Über die Solvatation und Löslichkeit organischer Verbindungen.

1. Einfluss des Lösungsmittels auf die spezifische Viscosität.

In einer früheren Arbeit[1]) wurde die spezifische Viscosität eines hemikolloiden Polystyrols vom Durchschnitts-Molekulargewicht 2500 in verschiedenen Lösungsmitteln untersucht mit dem Ergebnis, dass diese in allen Lösungsmitteln ungefähr gleich ist. Dieses Resultat führte anfangs zu der Annahme, dass die spezifische Viscosität einer Lösung eines homöopolaren Stoffes mit Fadenmolekülen weitgehend unabhängig von der Natur des Lösungsmittels ist und wesentlich durch die Länge der Fadenmoleküle und durch ihre Konzentration bedingt sei[2]). Weitere Versuche an niedermolekularen Produkten, wie Paraffinen und ihren Derivaten, zeigten, dass diese Gesetzmässigkeit nicht streng gilt, sondern dass die Viscosität einer Lösung auch von der Natur des Lösungsmittels abhängt. Dies kommt dadurch zum Ausdruck, dass der y-Wert, also die spezifische Viscosität eines Kettengliedes in 1·4%iger Lösung, in den verschiedenen Lösungsmitteln nicht gleich ist[3]), wenn man ihn nach der Formel $\eta_{sp}(1{\cdot}4\,\%) = y \cdot n$ bei

[1]) Vgl. Buch, S. 177. [2]) Vgl. Buch, S. 69. [3]) Vgl. Staudinger, H. und Kern, W., Ber. dtsch. chem. Ges. **66** (1933) 373; vgl. ferner Vortrag auf der Bunsen-Tagung 1934, Z. Elektrochem. **40** (1934) 434.

Verbindungen bekannter Konstitution berechnet. In Benzol beträgt er z. B. $1{\cdot}3 \cdot 10^{-3}$; in Tetrachlorkohlenstoff $1{\cdot}5 \cdot 10^{-3}$. Gleiche Erfahrungen wurden auch bei hemikolloiden und eukolloiden Produkten, die aus Gemischen von Polymerhomologen bestehen, gemacht. Dieser Einfluss des Lösungsmittels kann, wie frühere Erfahrungen[1]) und wie die folgenden Untersuchungen zeigen, recht erheblich sein. Er muss deshalb bei der Molekulargewichts-Bestimmung hochmolekularer Produkte durch Viscositätsmessungen Berücksichtigung finden.

Dass die Viscosität eines gelösten Stoffes mit Fadenmolekülen bei gleicher Länge der Moleküle und gleicher Konzentration derselben je nach der Natur des Lösungsmittels in gewissen Grenzen variieren kann, beruht auf der verschiedenen Solvatation dieser Moleküle. Da dieser Begriff gerade in der Chemie der Hochmolekularen in der verschiedensten Weise gebraucht wurde und zu vielen unklaren Vorstellungen über die Natur der viscosen Lösungen Hochmolekularer Anlass gab[2]), so sei im folgenden ausgeführt, zu welcher Auffassung über die Solvatation wir durch unsere Versuche geführt wurden[3]).

2. Frühere Auffassungen über die Solvatation von lyophilen Kolloiden.

Die lyophilen Kolloide wie z. B. Kautschuk, Cellulose und Cellulosederivate sind dadurch charakterisiert, dass bei Zusatz von Lösungsmitteln zu den festen Produkten starke Quellungserscheinungen auftreten. Die gequollenen Massen gehen bei weiterem Zusatz von Lösungsmitteln allmählich in sehr hochviscose Lösungen über, und erst bei grosser Verdünnung, häufig erst in etwa 0·01 %igen Lösungen, hat ihre spezifische Viscosität denselben Betrag wie in etwa 10 %igen Lösungen von niedermolekularen Stoffen. 1 %ige Lösungen z. B. von Kautschuk in Benzol sind dagegen 20- bis 50fach viscoser als das Lösungsmittel. Um diese Quellungserscheinungen und die hohe Viscosität der Lösungen zu erklären, nahm man vielfach an, dass diese Kolloide aus Micellen aufgebaut und besonders stark solvatisiert seien. Deshalb nannte man diese Kolloide lyophile Kolloide zum Unterschied von einer zweiten Klasse von Kolloiden, den lyophoben Kolloiden, die ohne Quellungserscheinungen in Lösung gehen und niederviscose Lösungen geben[4]).

---

[1]) Z. B. über die Viscosität von Kautschuk, ferner von Celluloseestern und -äthern in verschiedenen Lösungsmitteln. [2]) Vgl. Meyer, K. H. und Mark, H., Ber. dtsch. chem. Ges. **61** (1928) 1945. [3]) Staudinger, H. und Heuer, W., Ber. dtsch. chem. Ges. **62** (1929) 2939. [4]) Die Auffassung vieler Kolloid-

Die weiteren Untersuchungen der genannten kolloiden Lösungen ergaben nun, dass die Kolloidteilchen nicht Micellen sind, sondern lange stabförmige Moleküle. Auf Grund dieses Ergebnisses suchten H. FIKENTSCHER und H. MARK[1]) die hohe Viscosität Hochmolekularer durch die Annahme zu erklären, dass die Solvatation dieser Stabmoleküle besonders stark sei und dass die Solvathüllen derselben sich mit zunehmender Länge ausserordentlich vergrössern[2]).

Auch diese Auffassung ist nicht zutreffend; die hohe Viscosität dieser Lösungen beruht vor allem auf der Stabform der Kolloidteilchen[3]). Kolloide Lösungen mit stabförmigen Kolloidteilchen sind hochviscos, da letztere einen grossen Wirkungsbereich beanspruchen. Es ist dabei einerlei, ob die Teilchen stabförmige Micellen, wie in den Seifenlösungen, oder stabförmige Moleküle, wie bei den hochmolekularen Stoffen sind[4]). Kolloide Lösungen mit annähernd kugelförmigen Teilchen — also die Suspensoide — sind dagegen niederviscos, weil hier der Wirkungsbereich dem Eigenvolumen des Teilchens ungefähr gleich ist. Es ist also weder die Solvatation von Micellen noch die von Molekülen, die die hohe Viscosität der Lösungen Hochmolekularer verursacht, sondern dieselbe ist durch den grossen Wirkungsbereich von stabförmigen Teilchen hervorgerufen.

Die einfachen Zusammenhänge zwischen Viscosität und Teilchenlänge gelten nur für homöopolare Molekülkolloide. Bei heteropolaren Molekülkolloiden tritt als weiterer, die Viscosität stark beeinflussender Faktor die Schwarmbildung zwischen den Stabionen hinzu; deshalb können Lösungen von heteropolaren Molekülkolloiden eine ausserordentlich hohe Viscosität aufweisen[5]).

---

chemiker über die Natur der lyophilen Kolloide weicht auch heute noch erheblich von der von uns vertretenen ab, die wir auf Grund der Konstitutionsaufklärung der Hochmolekularen erhalten haben. Vgl. dazu z. B. das neuerschienene Buch von FISHER, MARTIN H., The lyophilic colloids, their theory and practice. London: Bailliere 1934; ferner KRUYT, Colloids. London: John Wiley & Sons 1930. FREUNDLICH, H., Kapillarchemie, 4. Aufl. Leipzig 1932.

[1]) FIKENTSCHER, H. und MARK, H., Kolloid-Z. **49** (1929) 135. [2]) Ungefähr mit der zweiten Potenz der Länge des Moleküls. [3]) STAUDINGER, H., Z. physik. Chem. (A) **153** (1931) 391. [4]) Vgl. Buch, S. 140. [5]) STAUDINGER, H. und TROMMSDORFF, E., Buch, S. 333, 336. Über die Viscosität der Seifen vgl. Buch, S. 91 und 92.

3. Über die Solvatation homöopolarer organischer Moleküle in homöopolaren Lösungsmitteln[1]).

Die spezifische Viscosität homöopolarer Stoffe mit Fadenmolekülen ist ferner nicht nur durch die Länge und die Zahl der gelösten Moleküle bedingt, sondern hängt, wie gesagt, auch von der Natur des Lösungsmittels ab. Um diesen Einfluss verständlich zu machen, muss der Begriff Solvatation auseinandergesetzt werden, wie er sich auf Grund unserer Viscositätsuntersuchungen ergab.

In einem festen oder flüssigen homöopolaren organischen Stoff werden gleichartige normale Moleküle durch VAN DER WAALSsche Kräfte zusammengehalten. Jeder feste oder flüssige organische Stoff kann deshalb als VAN DER WAALSsche Verbindung bezeichnet werden.

Bringt man einen festen oder flüssigen organischen Stoff in einem organischen Lösungsmittel in Lösung, so wird die VAN DER WAALSsche Verbindung aus gleichartigen Molekülen zerstört und es entsteht eine solche aus verschiedenartigen Molekülen. Diese Bindung von Lösungsmittelmolekülen an gelöste Moleküle durch VAN DER WAALSsche Kräfte soll im folgenden als Solvatation bezeichnet werden. Die VAN DER WAALSschen Kräfte sind dabei nur von einem Molekül auf das nächste wirksam, dagegen nicht auf weiter entfernte Moleküle. Man kann deshalb sagen, dass die Solvatschicht um ein gelöstes Molekül nur monomolekular ist. Dieses gilt für lange Stabmoleküle ebenso wie für kurze. Die Solvatation hochmolekularer Verbindungen ist also gleichartig wie die niedermolekularer und die Annahme einer besonders starken Solvatation dieser hochmolekularen Verbindungen ist unnötig, wie wir schon früher ausgeführt haben[2]).

Die Grösse der VAN DER WAALSschen Kräfte zwischen den Molekülen hängt natürlich von der Natur derselben ab. Die Stärke der Solvatation, also die Stärke der Bindung von Lösungsmittelmolekülen an das gelöste Molekül, ändert sich daher mit der Natur des Lösungsmittels. Eine Lösung wird also nur dann erfolgen, wenn die VAN DER WAALSschen Kräfte zwischen den Molekülen des Lösungsmittels und des gelösten Stoffes ähnliche Grössenordnung haben oder wenn sie grösser sind als die zwischen den Molekülen des zu lösenden reinen

---

[1]) Die Lösungsvorgänge koordinativer Verbindungen in hydroxylhaltigen Lösungsmitteln haben einen komplizierteren Verlauf; darüber wird später berichtet.
[2]) STAUDINGER, H. und HEUER, W., Ber. dtsch. chem. Ges. **62** (1929) 2939.

Stoffes. Sind dagegen die VAN DER WAALSschen Kräfte zwischen den Lösungsmittelmolekülen und denen des zu lösenden Stoffes nur gering, wie es z. B. zwischen den Molekülen von Wasser und von Kohlenwasserstoffen der Fall ist, dann erfolgt keine Lösung.

4. Einfluss der Gestalt der Moleküle auf die Löslichkeit[1]).

Die Löslichkeit von organischen Verbindungen wird weiter durch die Gestalt der Moleküle sehr stark beeinflusst. Dieser Einfluss lässt sich vor allem bei Stoffen mit Fadenmolekülen erkennen. So sind z. B. die Polyoxymethylene mit 200 Kettenatomen im Molekül infolge der langgestreckten „schmalen" Form der Moleküle unlöslich; Polyäthylenoxyde, deren Moleküle eine Mäanderform besitzen, sind dagegen noch löslich, auch wenn die Länge ihrer Moleküle zehnmal grösser ist, als die der Polyoxymethylenmoleküle[2]). Weiter sind normale Paraffine, die mehr als 100 Kettenkohlenstoffatome im Molekül haben, fast unlöslich, während Paraffine mit Seitenketten, z. B. Polyisobutylene[3]), Hydrokautschuk[4]), noch löslich sind, wenn deren Moleküle 2000 bis 4000 Kettenkohlenstoffatome enthalten. Isomere Kohlenwasserstoffe, z. B. die Paraffinkohlenwasserstoffe $C_{100}H_{202}$, können also je nach ihrem Bau eine sehr verschiedene Löslichkeit besitzen[5]). Diese grossen Löslichkeitsunterschiede[6]) von isomeren Verbindungen weisen darauf hin, dass sich die VAN DER WAALSschen Kräfte zwischen gleichmässig gebauten Molekülen, wie z. B. denen von normalen Paraffinen, stark auswirken können, da die Moleküle hier dichter gelagert sind, als die unregelmässig gebauten Moleküle von Paraffinen mit Seitenketten. Diese dichtere Lagerung von Molekülen kommt auch darin zum Ausdruck, dass das spez. Gewicht von normalen Paraffinen grösser ist, als dasjenige von Isomeren mit Seitenketten. Beim Lösungsvorgang werden weiter möglicherweise Moleküle mit verzweigten Kohlenstoff-

---

[1]) STAUDINGER, H. und LEUPOLD, E. O., Helv. chim. Acta **15** (1932) 221; ferner Buch, S. 36. [2]) STAUDINGER, H. und LOHMANN, H., Buch, S. 295, 301. [3]) STAUDINGER, H. und BRUNNER, M., Helv. chim. Acta **13** (1930) 1375. [4]) STAUDINGER, H., Helv. chim. Acta **13** (1930) 1324. STAUDINGER, H. und LEUPOLD, E. O., Ber. dtsch. chem. Ges. **67** (1934) 304. [5]) Auch bei stereoisomeren Verbindungen, z. B. cis-trans-stereoisomeren, finden sich solche Unterschiede in der Löslichkeit, die mit Unterschieden in der Molekülgestalt zusammenhängen. Dabei werden die Stoffe mit den gestreckten und symmetrisch gebauten Molekülen schwerer löslich sein, als solche, deren Moleküle einen unregelmässigen Bau haben. [6]) Der Siedepunkt der leichter löslichen Verbindung ist tiefer als der der schwerer löslichen.

ketten stärker solvatisiert, als solche mit normalen Kohlenstoffketten. Nimmt man an, dass eine CH_3-Gruppe sechs Moleküle eines Lösungsmittels durch VAN DER WAALSsche Kräfte bindet, eine CH_2-Gruppe nur vier und eine CH-Gruppe nur drei — dies ist aus räumlichen Gründen möglich[1]) —, dann ist die Zahl der Lösungsmittelmoleküle, die an das Molekül eines normalen Paraffins $C_{100}H_{202}$ in dieser Weise gebunden sind, nach folgender Rechnung kleiner als die Zahl der an einem Molekül eines isomeren Hydrokautschuks gebundenen Moleküle; auch damit kann die geringe Löslichkeit des normalen Paraffins zusammenhängen:

Normales Paraffin $C_{100}H_{202}$		Hydrokautschuk $(C_5H_{10})_{20}H_2$	
2 (CH_3)-Gruppen =	12 Lösungsmittelmoleküle	22 (CH_3)-Gruppen =	132 Lösungsmittelmoleküle
98 (CH_2)-Gruppen =	392 Lösungsmittelmoleküle	20 (CH)-Gruppen =	60 Lösungsmittelmoleküle
gesamt: =	404 Lösungsmittelmoleküle	58 (CH_2)-Gruppen =	232 Lösungsmittelmoleküle
		gesamt: =	424 Lösungsmittelmoleküle

5. Über die Löslichkeit hochmolekularer Verbindungen.
(Mitbearbeitet von E. HUSEMANN.)

Die hochmolekularen organischen Verbindungen zeigen viel spezifischere Unterschiede gegenüber verschiedenen Lösungsmitteln als gleich gebaute niedermolekulare. So sind z. B. Pentan, Isopren, Äthylbenzol, Styrol, Propionsäureäthylester oder Vinylacetat und Acrylester, ferner Methyläthylketon in allen in der Tabelle 1 genannten Lösungsmitteln löslich und mit den meisten sogar in jedem Verhältnis mischbar. Entsprechend gebaute hochpolymere Verbindungen werden dagegen nur von einigen Lösungsmitteln gelöst und in der Regel nur von solchen, in denen sich die betreffenden niedermolekularen Verbindungen besonders leicht auflösen. So sind die hochmolekularen Kohlenwasserstoffe, die Polyprane und Polyprene, Polyisobutylene nur in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Cyclohexan löslich, lösen sich dagegen in Estern, Ketonen, vor allem in Alkoholen nicht auf. In Äther sind die niedermolekularen Anteile dieser Kohlen-

[1]) Diese VAN DER WAALSsche Bindung von Lösungsmittelmolekülen an gelöste Moleküle unterscheidet sich von der koordinativen Bindung und vor allem von der Hauptvalenzbindung dadurch, dass sie sehr wenig fest ist, so dass ein ständiger Austausch der gebundenen Lösungsmittelmoleküle erfolgt.

Tabelle 1. Löslichkeit hochpolymerer Substanzen

Substanz	Mol.-Gewicht	Schwefelkohlenstoff	Chloroform	Tetrachlorkohlenstoff	Benzol	Cyclohexan
Kautschuk	120000	l. l.	l. l.	l. l.	l. l.	l. qu.
Balata	34000	l. l.	l. l.	l. l.	l. l.	l.
Hydrokautschuk	17500	l. l.	l. l.	l. l.	l. l.	l.
Polystyrol	130000	l. l.	l. l.	l. l.	l. l.	s. l.
Polystyrol	5000	l. l.	l. l.	l. l.	l. l.	l. l.
Polyvinylacetat	24500	unl.	l. l.	unl.	l. l.	unl.
Polyisopropenylmethylketon .	118000	unl.	l. l.	unl.	qu.	unl. qu.
Polyacrylester .	20000	unl.	l. l.	l. l.	l. l.	unl.

l. l. = leicht löslich; l. = löslich; m. l. = mässig löslich;

wasserstoffe noch löslich, die höchstmolekularen dagegen unlöslich, so dass man durch Äther z. B. Kautschuk in Fraktionen zerlegen kann[1]). Ganz unlöslich sind die hochmolekularen Kohlenwasserstoffe in Alkohol und Essigsäure. Die hochpolymeren Ester lösen sich sehr leicht in Essigester und in Aceton, nicht dagegen in Kohlenwasserstoffen[2]).

6. Vergleich der Löslichkeit der Polystyrole und Hydropolystyrole.

(Mitbearbeitet von E. Husemann.)

Vergleicht man die Löslichkeit von Polystyrolen mit der anderer Kohlenwasserstoffe, so fällt ihr abweichendes Verhalten auf. Sie lösen sich nicht nur in Chloroform, Benzol usw., sondern auch in Estern und Ketonen, also in solchen Lösungsmitteln, in denen die aliphatischen hochmolekularen Kohlenwasserstoffe unlöslich sind.

Um die Ursache hierfür zu finden, dass sich die Polystyrole zum Unterschied von den rein aliphatischen hochpolymeren Kohlenwasserstoffen in sehr vielen Lösungsmitteln lösen, wurde die Löslichkeit von Polystyrolen mit der von Hydropolystyrolen[3]) verglichen,

[1]) Staudinger, H. und Bondy, H. F., Liebigs Ann. Chem. **488** (1931) 135.
[2]) Auch die Celluloseester verhalten sich in bezug auf Löslichkeit gleich; doch sei hier nicht darauf eingegangen, da deren Löslichkeit schon häufig in der Literatur behandelt ist (vgl. z. B. Ostwald, Wo. und Ortloff, H., Kolloid-Z. **59** (1932) 26); bei diesen Cellulosederivaten sind die Verhältnisse dadurch komplizierter, dass die vollständig veresterten Produkte sich in der Löslichkeit von den nur partiell veresterten unterscheiden, und zwar sind die letzteren häufig in einer grösseren Zahl von Lösungsmitteln löslich als die ersteren. [3]) Staudinger, H., Geiger, E. und Huber, E., Ber. dtsch. chem. Ges. **62** (1929) 263. Staudinger, H. und Wiedersheim, V., Ber. dtsch. chem. Ges. **62** (1929) 2406.

in verschiedenen Lösungsmitteln.

Hexan	Tetralin	Dekalin	Pyridin	Äther	Dioxan	Aceton	Essigester	Methanol	Eisessig
s. l. qu.	l. qu.	l. qu.	unl. qu.	s. l. qu.	unl. qu.	unl.	unl.	unl.	unl.
s. l. qu.	l.	l.	unl. qu.	s. l. qu.	unl. qu.	unl.	unl.	unl.	unl.
l.	l.	l.	unl.	s. l. qu.	unl.	unl.	unl.	unl.	unl.
unl.	l. l.	unl.	l.	m. l.	l. l.	unl.	l. l.	unl.	unl.
unl.	l. l.	m. l.	l. l.	l.	l. l.	l.	l. l.	unl.	unl.
unl.	unl.	unl.	l. l.	unl. qu.	l. l.	l. l.	l. l.	l. qu.	l. qu.
unl.	unl. qu.	unl. qu.	l. l.	unl. qu.	l. l.	l. l.	qu.	unl.	unl.
unl.	unl.	unl.	l. l.	l. l.	l. l.	l.	l.	s. l.	s. l.

s. l. = schwer löslich; qu. = quellbar; unl. = unlöslich.

ferner die der Polyindene mit der der Hydropolyindene[1]). Die hydroaromatischen Kohlenwasserstoffe zeigen dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie die hochpolymeren aliphatischen Kohlenwasserstoffe; sie lösen sich also nur in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und in Kohlenwasserstoffen, nicht aber in Essigester und Dioxan, wie folgende Tabelle 2 zeigt.

Tabelle 2. Vergleich der Löslichkeit von Polystyrol und Hydropolystyrol, Polyinden und Hydropolyinden in verschiedenen Lösungsmitteln[2]).

Lösungsmittel	Polystyrol Molgew. 5000	Hydropolystyrol Molgew. 5000	Polyinden Molgew. 1500	Hydropolyinden Molgew. 1350
Benzol	l. l.*	l. l.	l. l.	l. l.
Cyclohexan . . .	l. l.	l. l.	m. l.	l. l.
Hexan	unl.	l. l.	unl.	l. l.
Tetralin.	l. l.	m. l.	l. l.	l. l.
Dekalin	m. l.	m. l.	m. l.	l. l.
Aceton	l.	unl.	l.	unl.
Methyläthylketon	l. l.	unl.	l. l.	unl.
Dioxan	l. l.	unl.	l. l.	unl.
Essigester	l. l.	unl.	l. l.	unl.
Butylacetat . . .	l. l.	unl.	l. l.	unl.
Pyridin	l. l.	unl.	l. l.	unl.
Äthanol.	unl.	unl.	unl.	unl.

* Bezeichnungen wie in Tabelle 1.

[1]) STAUDINGER, H., JOHNER, H., SCHIEMANN, G. und WIEDERSHEIM, V., Helv. chim. Acta 12 (1929) 962. [2]) Von den hydroaromatischen Verbindungen, ebenso von den Polyindenen sind bisher nur die hemikolloiden Glieder bekannt.

Danach ist die besondere Löslichkeit der Polystyrole nicht etwa durch die starke Verzweigung ihrer Moleküle bedingt (vgl. Abschn. I, 4), denn dann sollte man bei den hydroaromatischen Kohlenwasserstoffen gleiche Löslichkeitsverhältnisse wie bei den aromatischen erwarten. Vielmehr muss die besondere Löslichkeit der Polystyrole wie auch der Polyindene mit dem aromatischen Kern zusammenhängen. Bekanntlich lösen sich aromatische Kohlenwasserstoffe viel leichter in sauerstoffhaltigen Lösungsmitteln als die entsprechenden hydroaromatischen. So ist z. B. Naphthalin und Tetralin in Methylalkohol und Eisessig leichter löslich als Dekalin. Daraus ergibt sich, dass die verschiedenen Lösungsmittel die einzelnen Gruppen eines Polystyrolmoleküls nicht in gleicher Weise solvatisieren. Die Kohlenwasserstoffe und die halogenhaltigen Lösungsmittel solvatisieren sowohl die aliphatischen wie die aromatischen Gruppen, also das Gesamtmolekül, in ungefähr der gleichen Weise. Die sauerstoffhaltigen Lösungsmittel solvatisieren dagegen nur die Phenylgruppen des Polystyrolmoleküls stark, seine aliphatische Kette dagegen nur schwach. Umgekehrt solvatisieren Cyclohexan und Dekalin die aliphatischen Teile stark und die Phenylgruppen nur schwach; denn die hydroaromatischen hochmolekularen Kohlenwasserstoffe sind in diesen hydroaromatischen Lösungsmitteln leichter löslich als die aromatischen hochmolekularen Kohlenwasserstoffe. Solche Unterschiede in der Solvatation einzelner Gruppen treten natürlich bei allen organischen Molekülen auf, bei denen dasselbe aus verschiedenen Gruppen aufgebaut ist. So ist z. B. in einer Lösung von Propionsäure in Benzol der Äthylrest derselben stark solvatisiert, in der wässerigen Lösung dagegen ihre Hydroxylgruppe. In diesen und ähnlichen Fällen ist ohne weiteres klar, dass starke Unterschiede in der Solvatation einzelner Teile eines Moleküls bestehen. Beim Polystyrol ergab sich erst durch Vergleiche der Löslichkeit der aromatischen und hydroaromatischen Verbindungen, dass die Phenylreste und die Paraffinkette durch einige Lösungsmittel verschieden stark solvatisiert werden.

Die folgenden Versuche zeigen nun, dass die Lösungsmittel, die alle Gruppen des Polystyrols stark solvatisieren, dasselbe auch sehr leicht lösen. Diejenigen Lösungsmittel, in denen nur bestimmte Gruppen des Polystyrolmoleküls stark solvatisiert sind, sind dagegen schlechte Lösungsmittel für das Polystyrol. Die Unterschiede in der Löslichkeit von Polystyrolen in verschiedenen Lösungsmitteln wurden durch die folgenden Untersuchungen festgestellt.

7. Charakterisierung der Löslichkeit von Hochmolekularen in verschiedenen Lösungsmitteln durch Fällung.

Die direkte Bestimmung der Löslichkeit Hochmolekularer bietet Schwierigkeiten, da dieselben in der Regel nicht einheitliche Stoffe sind, sondern nur polymer-einheitliche, also aus Gemischen von Polymerhomologen bestehen. Beim Lösen werden aus einem solchen Stoff die niederen Glieder leichter herausgelöst als die höheren; deswegen beobachtet man anormale Erscheinungen, die bei der Löslichkeitsbestimmung von Niedermolekularen nicht auftreten, so z. B., dass um so mehr Substanz in Lösung geht, je grösser die Menge des Bodenkörpers ist. Diese Erscheinungen, die vor allem von Wo. Ostwald studiert wurden[1]), lassen sich sehr einfach dadurch verstehen, dass mit zunehmender Menge des Bodenkörpers die Menge der niedermolekularen Substanz, die herausgelöst werden kann, zunimmt[2]).

Deshalb wurde ein anderes Verfahren angewendet, um die Löslichkeit Hochmolekularer zu charakterisieren[3]). Dieses besteht darin, dass man bei Lösungen von hochmolekularen Substanzen in verschiedenen Lösungsmitteln ermittelt, welche Menge von einem bestimmten Fällungsmittel zugesetzt werden muss, um eine soeben beginnende Ausfällung zu erreichen. Setzt man nämlich zu einer Lösung eines hochmolekularen Stoffes ein Fällungsmittel zu, so werden die van der Waalsschen Bindungen zwischen den gelösten Molekülen und den Lösungsmittelmolekülen zerstört. Am Fällungspunkt können die Lösungsmittelmoleküle die gelösten Moleküle nicht mehr genügend solvatisieren, und es bilden sich die van der Waalsschen Verbindungen zwischen den gleichartigen Molekülen des gelösten Stoffes: es tritt Ausscheidung des festen Stoffes ein. Dieser Fällungspunkt ist leicht an der auftretenden Trübung zu erkennen und lässt sich scharf reproduzieren.

Man kann nun weiter die Annahme machen, dass in einer Lösung, in der der gelöste Stoff durch die Lösungsmittelmoleküle an allen Gruppen seines Moleküls gleichmässig und stark solvatisiert ist, mehr Fällungsmittel nötig ist, um die Lösungsmittelmoleküle aus ihren

[1]) Vgl. Ostwald, Wo., Kolloid-Z. **43** (1927) 249; **41** (1927) 163; **58** (1932) 215. [2]) Über den Nachweis, dass die Hochmolekularen Gemische von Polymerhomologen sind, vgl. Staudinger, H., Ber. dtsch. chem. Ges. **59** (1926) 3019; Z. angew. Ch. **42** (1929) 69 und andere Arbeiten. [3]) Vgl. dazu frühere Arbeiten: Fenn, W. O., J. biol. Chem. **33** (1918) 279, 439; ferner Mardles, E. W., Kolloid-Z. **49** (1929) 4.

van der Waalsschen Verbindungen mit dem gelösten Molekül zu verdrängen, als in solchen, in denen die Lösungsmittelmoleküle nur mit einzelnen Gruppen des Stoffes starke van der Waalssche Bindungen eingehen und mit anderen nur schwächere. In letzterem Fall wird schon wenig Lösungsmittel genügen, um eine Ausscheidung hervorzurufen.

Voraussetzung für diese Bestimmung der Löslichkeit durch Ausfällung ist natürlich, dass Lösungsmittel und Fällungsmittel unter sich nicht weiter reagieren, also keine koordinativen Bindungen eingehen. Darum wird diese Methode speziell bei homöopolaren Kohlenwasserstoffen als Lösungsmittel Bedeutung haben. Es wurde so die Löslichkeit von Polystyrolen in verschiedenen indifferenten Lösungsmitteln bestimmt. Eine weitere Voraussetzung besteht darin, dass die Ausfällung unabhängig von der Konzentration des gelösten Stoffes ist, solange mit verdünnten Lösungen gearbeitet wird. Dieses ist auch tatsächlich annähernd der Fall, wie nachstehend beschriebene Versuche an Polystyrollösungen zeigen. Es wurde ein Polystyrol vom Molekulargewicht 60000 in einem guten Lösungsmittel (Chloroform) und in zwei schlechten Lösungsmitteln (Acetal und Essigester) in verschiedenen Konzentrationen gelöst und die Menge von Methanol bestimmt, die aus einem bestimmten Volumen dieser Polystyrollösungen die gelöste Substanz ausfällt. Diese Menge ist in einem weiten Konzentrationsbereich annähernd dieselbe[1]). Ein ganz bestimmtes Gemisch von Fällungsmittel und Lösungsmittel ist also nicht mehr imstande, einen Stoff genügend zu solvatisieren.

Tabelle 3. Fällbarkeit eines Polystyrols vom Molekulargewicht 60000 in verschiedenen Lösungsmitteln und Konzentrationen.

Grundmolarität der Lösung	Gehalt der Lösung in Proz.	Anzahl der zur Fällung notwendigen cm³ Methanol zu 100 cm³ einer Lösung		
		in Acetal	in Essigester	in Chloroform
0·01	0·1	8·6	10·0	35·8
0·02	0·2	8·4	9·6	35·2
0·04	0·4	8·0	9·2	34·6
0·05	0·5	7·8	9·0	34·4
0·10	1·0	7·4	9·0	34·0
0·20	2·0	7·2	8·8	32·7

[1]) Da die Menge des Fällungsmittels mit zunehmender Konzentration der Lösung etwas geringer wird, so könnte man für genaue Löslichkeitsbestimmungen durch graphische Extrapolation die Grenzwerte ermitteln. Doch haben wir davon abgesehen, da sich keine grossen Abweichungen ergeben.

Um die Löslichkeit von Polystyrolen in verschiedenen Lösungsmitteln zu bestimmen, wurden zwei Polystyrole[1]), eines vom Molekulargewicht 60000 und eines vom Molekulargewicht 140000, in verschiedenen Lösungsmitteln gelöst und untersucht, wieviel Methanol oder Aceton zugefügt werden muss, um die Fällung zu erreichen. Dabei wurde jeder Versuch nur in ein bis zwei Konzentrationen in verdünnter Lösung ausgeführt, da die in der Tabelle 3 niedergelegten Versuche zeigen, dass die Ausfällung in verdünnter Lösung unabhängig von der Konzentration ist. Die Mengen Methanol oder Aceton, die die Ausfällung bewirken, sind in verschiedenen Lösungen ganz verschiedene. Ist das Polystyrol in solchen Lösungsmitteln gelöst, die seine aliphatischen und aromatischen Gruppen solvatisieren, so muss viel mehr Fällungsmittel zugegeben werden als in den sauerstoffhaltigen Lösungsmitteln, die nur die Phenylgruppe stark solvatisieren.

Tabelle 4. **Viscosität und Fällbarkeit zweier Polystyrole in verschiedenen Lösungsmitteln.**

	Lösungsmittel	$\frac{\eta_{sp}}{c}$ bei 20°	Mol.-Gew. = 60000 Grundmolarität = 0·04 oder 0·4% Fällungsmittel		$\frac{\eta_{sp}}{c}$ bei 20°	Mol.-Gew. = 140000 Grundmolarität = 0·02 oder 0·2% Fällungsmittel	
			cm³ Methanol*	cm³ Aceton*		cm³ Methanol*	cm³ Aceton*
schlechte	Essigsäureäthylester	4·6	9·2	75·2	10·6	6·4	45·2
schlechte	Glykolmonomethylätheracetat	4·9	4·2	63·2	10·1	7·4	79·6
gute	Xylol	9·7	27·8	512	24·2	26·2	482
gute	Toluol	10·1	30·6	520	26·8	28·2	486
gute	Tetralin	10·4	—	602	26·5	—	—
gute	Benzol	10·8	32·4	540	27·9	29·2	482
gute	Chlorbenzol	10·9	36·0	622	28·3	33·4	568
gute	Brombenzol	10·9	37·0	708	27·1	33·0	639

* Auf 100 cm³ Lösung.

---

[1]) Das Polystyrol vom Molekulargewicht 60000 wurde durch Erhitzen von frisch destilliertem Styrol im Vakuum auf 150° erhalten. Das glasige Polymerisat wurde umgefällt und nicht weiter fraktioniert. Das zweite Polystyrol vom Molekulargewicht 140000 ist die niederste Fraktion eines bei Zimmertemperatur bei Gegenwart von Luft polymerisierten Styrols. Dieses Produkt wurde dreimal umgefällt und so von niedermolekularen Anteilen befreit.

Aus den Daten der Tabelle 4 wurde nun berechnet, wieviel gMol Fällungsmittel zu ein und derselben Menge gMol Lösungsmittel zugegeben werden müssen, um eine Ausfällung herbeizuführen. So kann dann die Löslichkeit des Polystyrols in einem Lösungsmittel durch das Verhältnis von gMol Fällungsmittel zu gMol Lösungsmittel charakterisiert werden. Je grösser dieser Quotient ist, um so grösser ist auch die Löslichkeit (vgl. Tabelle 5).

Tabelle 5. Viscosität und Fällbarkeit zweier Polystyrole in verschiedenen Lösungsmitteln.

Lösungsmittel	$\frac{\eta_{sp}}{c_0}$ 20°	Mol.-Gew. = 60000 Grundmolarität = 0·04 oder 0·4% Löslichkeit b. Fällung mit Methanol	mit Aceton	$\frac{\eta_{sp}}{c_0}$ 20°	Mol.-Gew. = 140000 Grundmolarität = 0·02 oder 0·2% Löslichkeit b. Fällung mit Methanol	mit Aceton
Essigsäureäthylester	4·6	0·22	0·99	10·6	0·15	0·60
Glykolmonomethyl-ätheracetat	4·9	0·12	1·01	10·1	0·21	1·27
Xylol	9·7	0·85	8·78	24·2	0·80	8·10
Toluol	10·1	0·80	7·52	26·8	0·75	7·03
Tetralin	10·4	—	11·2	26·5	—	10·6
Benzol	10·8	0·71	6·49	27·9	0·64	5·84
Chlorbenzol	10·9	0·91	8·66	28·3	0·84	7·91
Brombenzol	10·9	0·96	10·2	27·1	0·86	9·15

8. Quellung und Solvatation.

Die Solvatation von eukolloiden Stoffen kann ausser durch ihre Löslichkeit auch durch ihr Quellungsvermögen charakterisiert werden. Diese Quellung ist allgemein mit „guten“ Lösungsmitteln grösser als mit „schlechten“, wie schon zahlreiche frühere Versuche z. B. beim Kautschuk ergeben haben. Die gewöhnlichen Polystyrole sind unbegrenzt quellbar und deshalb zu genauen, einfachen Messungen nicht so geeignet, wie ein begrenzt quellbares hochmolekulares Produkt. Ein solches kann durch Polymerisation von Styrol mit einem sehr geringen Gehalt (0·01 %) Divinylbenzol erhalten werden[1]). Durch die Divinylbenzolmoleküle werden die langen Fadenmoleküle des Polystyrols verkettet; so resultiert ein Polystyrol, das ausserordentlich stark quillt, ohne in Lösung gehen zu können. An diesem

[1]) Staudinger, H. und Heuer, W., Ber. dtsch. chem. Ges. **67** (1934) 1164.

begrenzt quellbaren Polystyrol lässt sich nun durch einfache Messungen sehr leicht feststellen, wie stark dasselbe in verschiedenen Lösungsmitteln quillt. Diese Quellung ist in „guten" Lösungsmitteln, die sämtliche Gruppen des Polystyrols sehr stark solvatisieren, viel grösser als in solchen Lösungsmitteln, die nur einzelne Gruppen des Polystyrols stark solvatisieren. In sauerstoffhaltigen Lösungsmitteln, die nur die Phenylgruppen stark solvatisieren, ist die Quellung viel geringer als in aromatischen Kohlenwasserstoffen und halogenhaltigen Lösungsmitteln. Sehr gering ist die Quellung in Cyclohexan, das nur die aliphatischen Reste des Polystyrolmoleküls stark solvatisiert, nicht aber die aromatischen.

Tabelle 6. Quellung eines unlöslichen Polystyrols in verschiedenen Lösungsmitteln.

Lösungsmittel	Quellungsgrad $= \frac{V_2 - V_1}{V_1}$	Zahl der Moleküle des Lösungsmittels pro Grundmolekül Polystyrol	$\frac{\eta_{sp}}{c}$* $= \eta_{sp}$(10·4 %) eines Polystyrols vom Mol.-Gew. 140000	Löslichkeit $= \frac{\text{Mole Aceton}}{\text{Mole Lsgsmittel}}$ eines Polystyrols vom Mol.-Gew. 140000
Cyclohexan	1·8	1·8	unlösl.	unlösl.
Essigester	2·9	3·1	9·6	0·6
Butylacetat	5·4	4·3	14·7	2·87
Toluol	7·5	7·4	24·7	7·03
Dioxan	8·0	9·9	23·2	5·07
Chloroform	8·2	10·8	26·8	2·85
Benzol	9·5	11·3	25·1	5·84
Pyridin	10·1	13·1	22·1	7·03
Tetrachlorkohlenstoff	10·8	11·8	23·5	5·53
Tetralin	11·6	9·0	26·0	10·6
Schwefelkohlenstoff	13·1	22·9	21·8	3·25

* Vgl. Tabelle 8; die $\frac{\eta_{sp}}{c}$-Werte sind aus Viscositätsmessungen in 0·01 gd-mol. Lösungen berechnet.

Aus der Grösse der Quellung lässt sich weiter schätzen, wieviel Lösungsmittelmoleküle pro Grundmolekül Styrol durch VAN DER WAALSsche Kräfte gebunden werden[1]). Bei den betreffenden Quel-

[1]) Die Grösse der Quellung hängt weitgehend von der dreidimensionalen Verknüpfung der Fadenmoleküle ab — also vom Gehalt an Divinylbenzol.

lungsversuchen sind es bei den „guten“ Lösungsmitteln schätzungsweise 10 bis 20, bei den „schlechten“ dagegen nur 2 bis 4. Die gleiche Zahl von Lösungsmittelmolekülen dürfte auch schätzungsweise ein Molekül monomeres Styrol solvatisieren. So zeigen diese Quellungsversuche, dass die Solvatation hoch- und niedermolekularer Stoffe im Prinzip dieselbe ist, dass also die Hochmolekularen keine abnorme Solvatation zeigen.

9. Löslichkeit von polymerhomologen Polystyrolen in Benzol und Methyläthylketon.

Nach dem neuen Fällungsverfahren wurde die Löslichkeit einer polymerhomologen Reihe von Polystyrolen bestimmt, um die Änderung derselben mit steigendem Molekulargewicht kennenzulernen und um zahlenmässige Angaben für die Erfahrungstatsache zu erhalten, dass niedere Glieder einer polymerhomologen Reihe leichter löslich

Tabelle 7.

Molekular-gewicht	cm³ Verbrauch an Äthanol für 100 cm³ 0·1 gd-mol. Lösung in		I/II	cm³ Verbrauch an Methanol für 100 cm³ 0·1 gd-mol. Lösung in		I/II
	Benzol I	Methyläthylketon II		Benzol I	Methyläthylketon II	
2400	83·4	65·2	1·28	57·4	36·2	1·59
3700	78·2	50·2	1·56	52·2	31·4	1·66
5000	76·2	50·4	1·51	51·4	31·8	1·62
5600	75·8	48·0	1·58	50·8	30·4	1·67
6900	66·8	—	—	45·6	—	—
7900	55·0	27·0	2·04	38·0	16·0	2·38
8900	59·8	—	—	40·6	—	—
9400	57·0	28·2	2·02	38·6	18·4	2·10
10600	57·8	30·0	1·93	39·4	19·4	2·03
11100	53·6	25·8	2·08	36·8	16·8	2·19
12400	56·0	27·8	2·02	38·6	17·6	2·20
13300	51·8	24·4	2·12	35·4	16·0	2·21
14500	56·4	—	—	38·2	—	—
21000	48·2	19·4	2·48	33·2	12·8	2·60
25000	48·0	19·2	2·50	33·0	12·8	2·58
27000	46·2	17·8	2·60	31·6	11·8	2·68
27000	46·6	17·6	2·65	31·8	11·6	2·74
29000	46·4	18·2	2·55	32·2	12·0	2·68
33000	46·6	17·6	2·65	32·0	11·8	2·72
52000	44·2	15·6	2·84	30·4	10·6	2·87
67000	43·0	14·8	2·91	29·6	9·6	3·08
122000	42·2	—	—	28·4	—	—
130000	41·8	7·4	5·65	28·4	5·2	5·46
250000	40·2	6·8	5·91	27·4	4·6	5·96

sind als höhere. Es wurden dazu die Polystyrole in einem guten Lösungsmittel, dem Benzol, und einem schlechten, dem Methyläthylketon, gelöst und aus diesen Lösungen mit Methanol und Äthanol ausgefällt[1]) (vgl. Tabelle 7).

Die folgende Fig. 1 zeigt noch besser als Tabelle 7, dass die Löslichkeit von hemikolloiden Polystyrolen vom Molekulargewicht 1000 bis 10000 sehr rasch mit steigendem Molekulargewicht abnimmt, dass sie dagegen bei den Mesokolloiden[2]) vom Molekulargewicht 10000 bis 100000 und vor allem bei den Eukolloiden nur sehr langsam mit zunehmendem Molekulargewicht geringer wird.

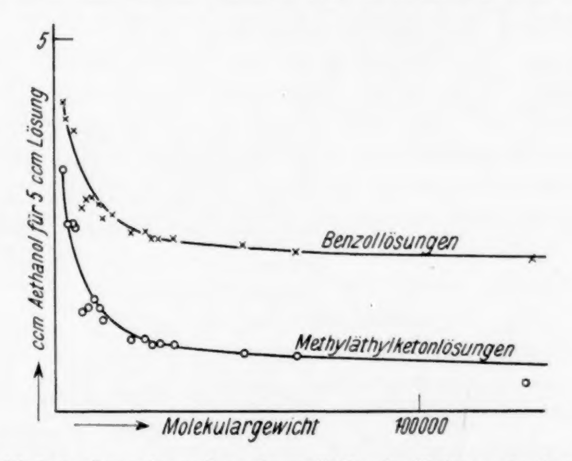


Fig. 1. Löslichkeit in der polymerhomologen Reihe der Polystyrole, bestimmt durch Fällung mit Äthanol.

Danach sind polymerhomologe Gemische von hemikolloiden Polystyrolen relativ leicht zu trennen; schwerer ist es dagegen, ein Gemisch von Eukolloiden durch Lösungsmittel zu zerlegen. Es ist deshalb bei den letzteren durch Umfällung schwer zu entscheiden, ob einheitliche Stoffe oder ein Gemisch von Polymerhomologen vorliegen. Diese Frage ist für die Beurteilung des Baues hochmolekularer Naturprodukte, z. B. von Kautschuk und Cellulose, von Bedeutung. Das Verhalten solcher hochmolekularer Substanzen in der Ultrazentrifuge liefert aber einen sicheren Entscheid über den Grad der

[1]) Die Versuche wurden wie die früheren mit 5 cm^3 Lösung ausgeführt.

[2]) Vgl. die Einteilung der Molekülkolloide nach ihrem Molekulargewicht im Vortrag von H. Staudinger, Bericht über den IX. Internationalen Kongress für Chemie in Madrid 1934.

Polydispersität auch dieser hochmolekularen Substanzen; deshalb wird der SVEDBERGschen Methode zur Beurteilung solcher Fragen eine grosse Bedeutung zukommen[1]).

10. Zusammenhänge zwischen Löslichkeit und Endgruppen in einer polymerhomologen Reihe.

Nach den im Abschn. I, 3 enthaltenen Vorstellungen über die Solvatation hochmolekularer Substanzen sollte man erwarten, dass die Löslichkeit von polymerhomologen Stoffen wie auch von Homologen unabhängig von der Länge der Moleküle die gleiche ist; denn die Solvatation von homologen und polymerhomologen Molekülen sollte proportional mit ihrer Länge zunehmen; es sollte also pro Grundmolekül immer die gleiche Zahl von Lösungsmittelmolekülen gebunden werden. Tatsächlich zeigen aber höhere und niedere Glieder dieser Reihen grosse Unterschiede in der Löslichkeit. Dies ist zum Teil darauf zurückzuführen, dass die Endgruppen der Fadenmoleküle stärker solvatisiert werden als die mittleren Glieder derselben.

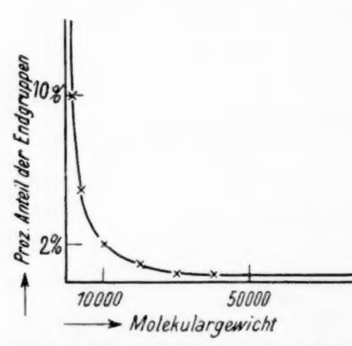


Fig. 2. Prozentualer Anteil der Endgruppen bei Polystyrolen verschiedenen Molekulargewichtes.

Es wurde nun der prozentuale Anteil der Endgruppen im Gesamtmolekül der verschiedenen Polystyrole berechnet, wobei Formel (II) (vgl. Abschn. II, 4), zugrunde gelegt wurde. Die Fig. 2 zeigt, wie dieser Anteil mit steigendem Molekulargewicht rasch abnimmt. Vergleicht man diese Kurve mit der Kurve, die die Löslichkeitsabnahme der Polystyrole mit steigendem Molekulargewicht wiedergibt, so haben diese beiden Kurven einen ähnlichen Verlauf. Daraus kann man schliessen, dass die grössere Löslichkeit der niederen Glieder mit der stärkeren Solvatation der Endgruppen zusammenhängt.

Wahrscheinlich wird die Löslichkeit aber noch durch andere Faktoren beeinflusst; denn sie nimmt auch bei mesokolloiden und eukolloiden Polystyrolen langsam ab, während der Einfluss der Endgruppen hier verschwindend gering ist.

---

[1]) Vgl. SIGNER, R. und GROSS, H., Helv. chim. Acta **17** (1934) 59, 335, 726.

II. Viscositätsmessungen.

1. Viscositätsmessungen an zwei hochmolekularen Polystyrolen in verschiedenen Lösungsmitteln.

Es liegen zahlreiche Beobachtungen darüber vor, dass die Viscosität einer hochmolekularen Verbindung in verschiedenen Lösungsmitteln verschieden ist. Daraus ergeben sich Bedenken für die Brauchbarkeit des Viscositätsgesetzes zur Bestimmung des Molekulargewichtes. Da bei hemikolloiden Polystyrolen die Viscosität in verschiedenen Lösungsmitteln nicht sehr verschieden war, so untersuchten wir das Verhalten zweier hochmolekularer Polystyrole, und zwar vom Molekulargewicht 60000 und 140000 in einer grossen Zahl von Lösungsmitteln, vor allem in solchen, in denen die Löslichkeit des Polystyrols bestimmt worden war. Es ergab sich, dass in guten Lösungsmitteln die Viscosität weit höher ist als in schlechten. Der Unterschied der spezifischen Viscosität gleichkonzentrierter Lösungen in verschiedenen Lösungsmitteln ist dabei recht erheblich. In den guten Lösungsmitteln ist die spezifische Viscosität etwa doppelt so gross oder noch höher als in schlechten.

Es gibt verschiedene Möglichkeiten, diesen Unterschied in der Viscosität der Polystyrollösungen zu erklären[1]).

1. In den schlechten Lösungsmitteln könnten infolge der geringen Solvatation nicht Einzelmoleküle, sondern Assoziationen von Molekülen in Lösung vorliegen. Für solche würden die einfachen Beziehungen zwischen Viscosität und Moleküllänge nicht gültig sein. Diese Annahme ist aber unwahrscheinlich; denn solche Assoziationen müssten mit zunehmender Konzentration immer mehr zunehmen und deshalb müsste in schlechten Lösungsmitteln die spezifische Viscosität nicht proportional mit der Konzentration ansteigen. Tatsächlich sind aber die η_{sp}/c-Werte nach Tabelle 8 in guten und schlechten Lösungsmitteln annähernd konstant. Diese Beobachtung steht in Widerspruch mit der Annahme einer Assoziation in letzteren.

2. Einfache und gesetzmässige Beziehungen zwischen Viscosität und Moleküllänge führten zu der Vorstellung, dass die Fadenmoleküle in Lösung eine ähnlich gestreckte Form haben, eine Stabform, wie im kristallisierten Zustand[2]). Es wäre nun denkbar, dass die Gestalt

[1]) Vgl. die Diskussion von SIGNER, R. und GROSS, H., Die Unterschiede in der Sedimentation eines Polystyrols in verschiedenen Lösungsmitteln. Helv. chim. Acta **17** (1934) 59. [2]) Vgl. STAUDINGER, H., Z. Elektrochem. **40** (1934) 434; ferner Buch, S. 81.

Tabelle 8. Spezifische Viscosität zweier Polystyrole in verschiedenen Lösungsmitteln bei verschiedener Konzentration und Temperatur.

Lösungsmittel	Grundmolarität	Mol.-Gewicht = 60000				$\frac{\eta_{sp}60^\circ}{\eta_{sp}20^\circ}$	Grundmolarität	Mol.-Gewicht = 140000				$\frac{\eta_{sp}60^\circ}{\eta_{sp}20^\circ}$
		20°		60°				20°		60°		
		η_{sp}	$\frac{\eta_{sp}}{c}$	η_{sp}	$\frac{\eta_{sp}}{c}$			η_{sp}	$\frac{\eta_{sp}}{c}$	η_{sp}	$\frac{\eta_{sp}}{c}$	
Essigsäure-äthylester	0·02	0·078	3·9	0·081	4·1	1·05	0·01	0·096	9·6	0·087	8·7	0·91
	0·04	0·185	4·6	0·199	5·0	1·09	0·02	0·212	10·6	0·197	9·9	0·93
Glykol-monomethyl-ätheracetat	0·02	0·090	4·5	0·107	5·4	1·20	0·01	0·096	9·6	0·107	10·7	1·11
	0·04	0·194	4·9	0·195	4·9	1·00	0·02	0·201	10·1	0·227	11·4	1·13
Methyläthyl-keton	0·02	0·101	5·1	0·094	4·7	0·92	0·01	0·084	8·4	0·089	8·9	1·06
	0·04	0·196	4·9	0·186	4·7	0·96	0·02	0·188	9·4	0·188	9·4	1·00
Butylacetat	0·02	0·120	6·0	0·118	5·9	0·98	0·01	0·147	14·7	0·138	13·8	0·94
	0·04	0·250	6·3	0·240	6·0	0·95	0·02	0·297	14·9	0·285	14·3	0·96
Schwefel-kohlenstoff	0·02	0·181	9·1	—	—	—	0·01	0·218	21·8	—	—	—
	0·04	0·386	9·7	—	—	—	0·02	0·477	23·9	—	—	—
Dioxan	0·02	0·181	9·1	0·173	8·6	0·95	0·01	0·232	23·2	0·223	22·3	0·96
	0·04	0·374	9·4	0·352	8·8	0·94	0·02	0·485	24·3	0·471	23·5	0·97
Tetrachlor-kohlenstoff	0·02	0·185	9·3	0·171	8·6	0·93	0·01	0·235	23·5	0·209	20·9	0·89
	0·04	0·389	9·7	0·356	8·9	0·92	0·02	0·507	25·4	0·457	22·9	0·90
Xylol	0·02	0·185	9·3	0·174	8·7	0·94	0·01	0·225	22·5	0·223	22·3	0·99
	0·04	0·386	9·7	0·355	8·9	0·92	0·02	0·485	24·2	0·460	23·0	0·95
Tetralin	0·02	0·197	9·8	0·188	9·4	0·96	0·01	0·260	26·0	0·242	24·2	0·93
	0·04	0·414	10·4	0·405	10·1	0·97	0·02	0·530	26·5	0·505	25·3	0·95
Pyridin	0·0197	0·186	9·5	0·176	8·9	0·94	0·01	0·221	22·1	0·212	21·2	0·96
	0·04	0·395	9·9	0·373	9·3	0·94	0·02	0·465	23·2	0·445	22·3	0·96
Toluol	0·02	0·199	10·0	0·181	9·1	0·91	0·01	0·247	24·7	0·225	22·5	0·91
	0·04	0·402	10·1	0·363	9·1	0·90	0·02	0·535	26·8	0·495	24·8	0·93
Benzol	0·02	0·217	10·9	—	—	—	0·01	0·251	25·1	0·235	23·5	0·94
	0·04	0·432	10·8	—	—	—	0·02	0·558	27·9	0·522	26·1	0·94
Chloroform	0·02	0·221	11·1	—	—	—	0·01	0·268	26·8	—	—	—
	0·04	0·425	10·6	—	—	—	0·02	0·590	29·5	—	—	—
Chlorbenzol	0·02	0·210	10·5	0·200	10·0	0·95	0·01	0·265	26·5	0·244	24·4	0·92
	0·04	0·435	10·9	0·402	10·1	0·93	0·02	0·565	28·3	0·514	25·7	0·91
Brombenzol	0·02	0·210	10·5	0·187	9·4	0·89	0·01	0·253	25·3	0·242	24·2	0·96
	0·04	0·436	10·9	0·415	10·4	0·95	0·02	0·542	27·1	0·502	25·1	0·93
Styrol	0·02	0·205	10·3	0·187	9·4	0·91	0·01	0·232	23·2	0·213	21·3	0·92
	0·04	0·420	10·5	0·388	9·7	0·92	0·02	0·507	25·4	0·463	23·2	0·91

der gelösten Polystyrolmoleküle mit der Art des Lösungsmittels wechselt. In einem guten Lösungsmittel, in dem sämtliche Gruppen des Moleküls solvatisiert sind, könnten die Moleküle in langgestreckter Form vorliegen. In einem schlechten Lösungsmittel könnten dieselben etwa eine Mäanderform[1]) haben; denn durch solche Windungen im Molekül würde dieses verkürzt und seine solvatisierbare Oberfläche verringert. Nimmt man solche Veränderungen der Moleküllänge in den verschiedenen Lösungsmitteln an, so wären die Unterschiede in der Viscosität der Lösungen leicht verständlich. Aber auch diese Annahme ist nicht wahrscheinlich, denn nach späteren Versuchen ist trotz des Unterschiedes in der spezifischen Viscosität gleichkonzentrierter Polystyrollösungen der Wirkungsbereich eines Polystyrolmoleküls stets annähernd der gleiche. Deshalb muss auch die Länge der Moleküle in verschiedenen Lösungsmitteln dieselbe sein. Darum kommen wir auf Grund der Ergebnisse des Abschn. II, 12 zu der Annahme, dass in guten und schlechten Lösungsmitteln die Polystyrolmoleküle die gleiche gestreckte Fadenform haben.

3. Die Verschiedenheit der spezifischen Viscosität der Polystyrollösungen in verschiedenen Lösungsmitteln kann endlich auf Unterschiede in der Solvatation der gelösten Moleküle zurückgeführt werden. Diese Annahme ist nach unseren Versuchen die richtige, denn in den Lösungsmitteln, die das Polystyrol vollständig solvatisieren, ist die Viscosität der Lösung hoch. Die Lösungsmittel aber, die nur gewisse Teile des Moleküls solvatisieren können, liefern niederviscose Polystyrollösungen. Die Grösse der Solvatation des Polystyrols beurteilen wir dabei nach seiner Löslichkeit; denn in den Tabellen 4 und 5 zeigt sich, dass gute Lösungsmittel hochviscose Lösungen liefern, die schlechten dagegen niederviscose. Der Zusammenhang zwischen Quellungsfähigkeit, Löslichkeit und Viscosität ist in Tabelle 6 wiedergegeben.

Aus der Tabelle 8 ergibt sich nun weiter, dass in einer grossen Reihe von guten Lösungsmitteln die spezifische Viscosität einer Polystyrollösung ungefähr die gleiche ist, unabhängig von der Art des Lösungsmittels. Also in Kohlenwasserstoff-Lösungsmitteln wie Benzol, in halogenhaltigen Lösungsmitteln wie Chloroform, Chlor-

[1]) Die Moleküle der Polyäthylenoxyde haben in Lösung und im Kristall eine Mäanderform (vgl. Staudinger, H. und Lohmann, H., Buch S. 293 bis 301. Sauter, E., Z. physik. Chem. (B) **21** (1933) 161). Durch diese Mäanderform ist das Molekül um ein Drittel kürzer, als die gestreckte Form.

benzol, in sauerstoffhaltigen wie Dioxan und in stickstoffhaltigen wie Pyridin, sind die η_{sp}/c-Werte — trotz der grossen chemischen Unterschiede dieser Lösungsmittel — annähernd die gleichen. Diese Lösungsmittel haben also das Gemeinsame, dass sie die Polystyrolmoleküle vollständig solvatisieren[1]).

Da die Viscosität eines Polystyrols in guten und schlechten Lösungsmitteln verschieden ist, so ergibt sich hieraus, dass die Beziehungen zwischen Viscosität und Molekulargewicht zwar im wesentlichen von der Länge des Moleküls beeinflusst werden, aber dass die Natur der gelösten Substanzen und des Lösungsmittels nicht ausser acht gelassen werden kann. Für die Molekulargewichts-Bestimmungen von verschiedenen Vertretern einer polymerhomologen Reihe durch Viscositätsmessungen sind dabei diese Einflüsse ohne Bedeutung, falls man die Messungen immer in ein und demselben Lösungsmittel ausführt. Dabei wird man solche Lösungsmittel wählen, die die Stoffe möglichst gut lösen, die also die Moleküle vollständig solvatisieren. Dann ist man ohne weiteres in der Lage, die verschiedenen Vertreter einer polymerhomologen Reihe durch Viscositätsmessungen derart zu charakterisieren, dass man sie nach steigendem Molekulargewicht anordnen kann.

2. Viscositätsmessungen in Gemischen von Lösungsmittel und Fällungsmittel.

Es ist bekannt, dass die Viscosität von Lösungen hochmolekularer Stoffe bei Zusatz eines Fällungsmittels erheblich sinkt[2]). Um diese Verhältnisse beim Polystyrol näher zu studieren, wurde die Viscosität von Lösungen eines Polystyrols vom Molekulargewicht 140000 unter Zusatz von wechselnden Mengen Alkohol bestimmt. Wie die

---

[1]) Bei diesem Ergebnis ist auffallend, dass die η_{sp}/c-Werte der Polystyrole in Tetrachlorkohlenstoff und in Benzol ungefähr die gleichen sind. Man sollte nach den Viscositätsmessungen an Paraffin-Kohlenwasserstoffen erwarten, dass die Tetrachlorkohlenstoff-Lösungen eine höhere Viscosität haben als die Benzollösungen, und dass die η_{sp}/c-Werte in Benzol und Tetrachlorkohlenstoff im Verhältnis 1·3 : 1·5 stehen, also im Verhältnis der y-Werte, die sich bei Messungen von einfachen Paraffinen ergeben haben. Der Grund für diese Unterschiede lässt sich heute noch nicht angeben. [2]) So wirken z. B. Zusätze von Wasser zu Lösungen von Äthylcellulose in Benzol stark viscositätserniedrigend (vgl. Suida, H., Cellulosechem. **12** (1931) 310). Von diesen Erfahrungen macht auch die Technik Gebrauch, z. B. bei der Herstellung von Nitrocelluloselösungen. Ebenso wird die Viscosität von Kautschuklösungen in Äther durch Zusätze von Alkohol erniedrigt (vgl. z. B. Kroepelin, H., Z. angew. Ch. **45** (1932) 539.)

Tabellen 9, 10 und 11 zeigen, nimmt die Viscosität des Polystyrols in diesen Gemischen von Lösungs- und Fällungsmittel mit wachsender Menge des Fällungsmittels sehr stark ab und wird nahe am Ausfällungspunkt ausserordentlich klein. In einer wässerigen Dioxanlösung hat sie hierbei nur $^{1}/_{10}$ des ursprünglichen Wertes.

Tabelle 9. Spezifische Viscosität einer 0·02 gd-mol. = 0·2 %igen Polystyrollösung in Toluol, Molekulargewicht 140000, bei Zusatz von wechselnden Mengen Äthanol.

cm³ Äthanol zu 5 cm³ Lösung	Äthanol-zusatz in Proz.	Grund-molarität d. Lösung	20° η_{sp}	20° $\frac{\eta_{sp}}{c}$	60° η_{sp}	60° $\frac{\eta_{sp}}{c}$	$\frac{\eta_{sp}\ 60^\circ}{\eta_{sp}\ 20^\circ}$
0	0	0·02	0·535	26·8	0·495	24·8	0·93
0·5	9·1	0·0182	0·439	24·1	0·423	23·3	0·97
1·0	16·6	0·0167	0·319	19·1	0·337	20·2	1·06
1·5	23·1	0·0154	0·224	14·6	0·266	17·3	1·19
2·0	28·6	0·0143	0·125	8·75	0·196	13·7	1·57
2·07*	29·3	0·0142	0·078	5·50	0·189	13·3	2·42
* Fällungspunkt			trübe		klar		

Tabelle 10. Spezifische Viscosität einer 0·02 gd-mol. Lösung von Polystyrol, Molekulargewicht 140000, in Butylacetat, bei Zusatz von wechselnden Mengen Äthanol.

cm³ Äthanol zu 5 cm³ Lösung	Äthanol-zusatz in Proz.	Grund-molarität d. Lösung	20° η_{sp}	20° $\frac{\eta_{sp}}{c}$	60° η_{sp}	60° $\frac{\eta_{sp}}{c}$	$\frac{\eta_{sp}\ 60^\circ}{\eta_{sp}\ 20^\circ}$
0	0	0·02	0·297	14·9	0·285	14·3	0·96
0·4	7·4	0·0185	0·225	12·2	0·219	11·8	0·97
0·95	16·0	0·0168	0·112	6·62	0·160	9·5	1·43
1·01*	16·8	0·0167	0·070	4·20	0·140	8·4	2·00

* Fällungspunkt

Tabelle 11. Spezifische Viscosität einer 0·02 gd-mol. Lösung von Polystyrol, Molekulargewicht 140000, in Dioxan, bei Zusatz von wechselnden Mengen Wasser.

cm³ Wasser zu 5 cm³ Lösung	Wasser-zusatz in Proz.	Grund-molarität d. Lösung	20° η_{sp}	20° $\frac{\eta_{sp}}{c}$	60° η_{sp}	60° $\frac{\eta_{sp}}{c}$	$\frac{\eta_{sp}\ 60^\circ}{\eta_{sp}\ 20^\circ}$
0	0	0·02	0·485	24·3	0·471	23·5	0·97
0·20	3·84	0·0192	0·325	16·9	0·340	17·7	1·05
0·30	5·66	0·0189	0·174	9·22	0·250	13·3	1·44
0·34*	6·37	0·0187	0·038	2·03	0·149	7·96	3·92

* Fällungspunkt

Diese Versuche geben einen weiteren Beleg für den Zusammenhang zwischen Viscosität und Löslichkeit, also zwischen Viscosität und Solvatation; denn durch einen Zusatz von Fällungsmittel werden die VAN DER WAALSschen Bindungen zwischen den Molekülen des gelösten Stoffes und den Lösungsmittelmolekülen immer mehr zurückgedrängt; in einem solchen Lösungs-Fällungsmittelgemisch ist das Polystyrol wenig löslich und wenig solvatisiert. Ein solches Gemisch von einem guten Lösungsmittel und einem Fällungsmittel verhält sich also wie ein schlechtes Lösungsmittel. Nach der Tabelle 8 steht

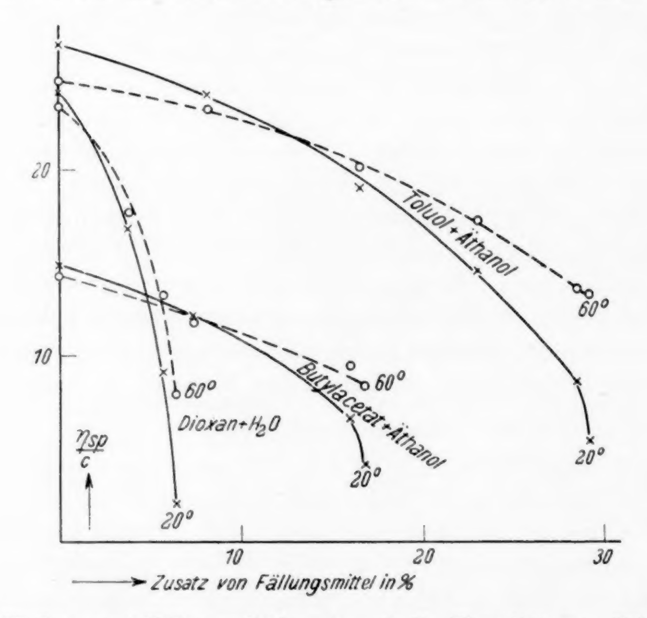


Fig. 3. Einfluss von Fällungsmittelzusatz auf die Viscosität von Polystyrolen.

die spezifische Viscosität der untersuchten Polystyrole in einem guten Lösungsmittel zu der in einem schlechten Lösungsmittel im Verhältnis von etwa 2 : 1. Danach ist in schlechten Lösungsmitteln die Solvatation der Polystyrolmoleküle immer noch wesentlich grösser als in den Lösungs-Fällungsmittelgemischen nahe am Fällungspunkt.

Auch die Temperatur spielt hierbei eine Rolle. Denn die Viscosität des Polystyrols in diesen Gemischen ist besonders in der Nähe des Fällungspunktes bei 60° wesentlich grösser als bei 20°. Fig. 3 veranschaulicht die Änderungen der spezifischen Viscosität bei Zusatz wechselnder Mengen von Fällungsmittel mit steigender Temperatur.

Auch hier finden wir wieder einen Zusammenhang zwischen Viscosität und Löslichkeit, denn mit steigender Temperatur nimmt die Löslichkeit des Polystyrols in diesem Lösungs-Fällungsmittelgemisch zu[1]).

Man könnte annehmen, dass bei Zusatz von Fällungsmittel zu einer Polystyrollösung sich Assoziationen bilden und dass darauf die Viscositätsänderungen zurückzuführen sind. Die Viscositätserhöhung mit steigender Temperatur fände so die einfache Erklärung, dass derartige Assoziationen bei Temperaturerhöhung zerfallen. Gegen diese Annahme spricht aber die Beobachtung, dass die Temperaturabhängigkeit von Polystyrolen in Lösungen verschiedener Konzentration in einem Gemisch von Toluol und 20% Alkohol ungefähr gleich ist. Auch in reinem Toluol ändert sich die Temperaturabhängigkeit mit wachsender Konzentration nicht; dieses ist ein Zeichen, dass in den niederviscosen Lösungen der Polystyrole in einem Lösungs-Fällungsmittelgemisch derselbe Lösungszustand vorliegt, wie in reinen Lösungsmitteln. Es sind also in beiden Fällen molekulardisperse Lösungen; ob allerdings nahe am Fällungspunkt Assoziationen auftreten, darüber müssen noch besondere Versuche angestellt werden.

Tabelle 12. Viscositätsmessungen an einem Polystyrol vom Molekulargewicht 5300 in Toluol und in Toluol unter Zusatz von Alkohol (20%) bei verschiedenen Konzentrationen.

Konzentration in		Lösung in Toluol				Temperaturabhängigkeit	Lösung in Toluol + 20% Alkohol				Temperaturabhängigkeit	$\frac{\eta_{sp} \text{ Toluol}}{\eta_{sp} \text{ Toluol + Alkohol}}$
		20°		60°			20°		60°			
%	gd-mol.	η_{sp}	$\frac{\eta_{sp}}{c}$	η_{sp}	$\frac{\eta_{sp}}{c}$	$\frac{\eta_{sp}\ 60^\circ}{\eta_{sp}\ 20^\circ}$	η_{sp}	$\frac{\eta_{sp}}{c}$	η_{sp}	$\frac{\eta_{sp}}{c}$	$\frac{\eta_{sp}\ 60^\circ}{\eta_{sp}\ 20^\circ}$	
1·04	0·1	0·095	0·95	0·068	0·68	0·72	0·087	0·87	0·067	0·67	0·77	1·09
5·2	0·5	0·567	1·13	0·534	1·07	0·94	0·548	1·10	0·453	0·91	0·83	1·04
10·4	1·0	1·467	1·47	1·196	1·20	0·82	1·343	1·34	1·113	1·11	0·83	1·09
15·6	1·5	2·895	1·93	2·203	1·47	0·76	2·761	1·84	2·120	1·41	0·77	1·05
20·8	2·0	5·262	2·63	3·818	1·91	0·72	5·120	2·56	3·730	1·86	0·73	1·03

[1]) Genauere Untersuchungen sollen darüber noch ausgeführt werden, ebenso über die Löslichkeit der Polystyrole in den guten und schlechten Lösungsmitteln bei verschiedenen Temperaturen.

Tabelle 13. Viscositätsmessungen an einem Polystyrol vom Molekulargewicht 160000 in Toluol und in Toluol unter Zusatz von Alkohol (20 %) bei verschiedenen Konzentrationen.

Konzentration in		Lösung in Toluol				Temperaturabhängigkeit	Lösung in Toluol + 20 % Alkohol				Temperaturabhängigkeit	$\frac{\eta_{sp}\ \text{Toluol}}{\eta_{sp}\ \text{Toluol + Alkohol}}$
		20°		60°			20°		60°			
%	gd-mol.	η_{sp}	$\frac{\eta_{sp}}{c}$	η_{sp}	$\frac{\eta_{sp}}{c}$	$\frac{\eta_{sp}60°}{\eta_{sp}20°}$	η_{sp}	$\frac{\eta_{sp}}{c}$	η_{sp}	$\frac{\eta_{sp}}{c}$	$\frac{\eta_{sp}60°}{\eta_{sp}20°}$	
0·1	0·01	0·285	28·5	0·250	25·0	0·88	0·182	18·2	0·200	20·0	1·10	1·57
0·52	0·05	1·912	38·3	1·710	34·2	0·89	1·141	22·8	1·271	25·4	1·11	1·68
1·04	0·1	5·18	51·8	4·55	45·5	0·88	3·17	31·7	3·47	34·7	1·10	1·64
2·6	0·25	31·8	127	27·1	108	0·85	18·1	72·4	19·0	76·0	1·05	1·76

3. Viscositätsmessungen von Polystyrol in Malonester.

Die Temperaturabhängigkeit der Viscosität einer Polystyrollösung in einem schlechten Lösungsmittel ist nach Tabelle 8 ungefähr die gleiche wie in guten Lösungsmitteln. In einem Lösungs-Fällungsmittelgemisch nahe dem Fällungspunkt ist dagegen nach Tabelle 9, 10 und 11 die Temperaturabhängigkeit eine ausserordentlich grosse.

Es wurde nun gefunden, dass Lösungen von Polystyrol in Malonester sich ähnlich verhalten wie Polystyrollösungen in einem Lösungs-Fällungsmittelgemisch nahe dem Fällungspunkt; denn Malonester ist ein ausserordentlich schlechtes Lösungsmittel, welches Polystyrol vom Molekulargewicht 60000 und 140000 bei 20° noch nicht löst; erst bei 40° tritt Lösung desselben ein. Beim Abkühlen auf 20° scheidet sich das Polystyrol als Emulsion aus. Die spezifische Viscosität dieser Malonesterlösung ist bei 40° sehr gering und nimmt beim Erwärmen auf 80° stark zu, wie folgende Tabelle 14 zeigt, ferner die Fig. 4.

Tabelle 14. Viscosität von Polystyrolen in Malonester.

Temperatur in Grad Celsius	Molekulargewicht: 60000 0·04 gd-mol. Lösung		Molekulargewicht: 140000 0·02 gd-mol. Lösung	
	η_{sp}	$\frac{\eta_{sp}}{c}$	η_{sp}	$\frac{\eta_{sp}}{c}$
40	—	—	0·044	2·2
45	0·093	2·3	0·090	4·5
50	0·108	2·7	0·128	6·4
60	0·148	3·7	0·146	7·3
70	0·161	4·0	0·160	8·0
80	0·171	4·3	0·175	8·75

Diese Zunahme der Viscosität beim Erwärmen entspricht wieder einer Zunahme der Löslichkeit bei höherer Temperatur. Bei 80° haben die η_{sp}/c-Werte in einer Malonesterlösung nahezu den gleichen Betrag wie in einer Essigesterlösung. Man kann also annehmen, dass in der Wärme die Polystyrolmoleküle durch beide Lösungsmittel annähernd gleich solvatisiert werden. In der Tabelle 15 sind die η_{sp}/c-Werte bei 20° und 60° eingetragen und gleichzeitig auch das Verhältnis dieser η_{sp}/c-Werte zu den η_{sp}/c-Werten eines guten Lösungsmittels wie Benzol bei diesen Temperaturen angegeben.

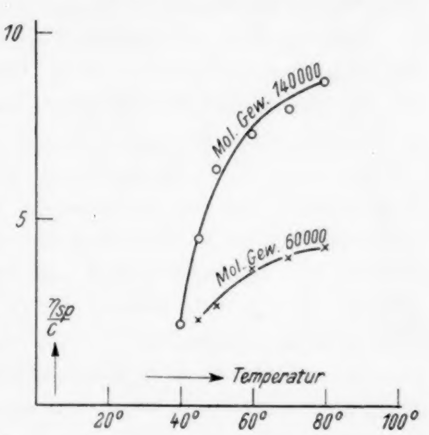


Fig. 4. Änderung der η_{sp}/c-Werte zweier Polystyrole in Malonester in Abhängigkeit von der Temperatur.

Diese Tabelle zeigt, dass die Unterschiede der Viscosität in den verschiedenen Lösungsmitteln mit steigender Temperatur geringer werden; weiter kann man aus dieser Tabelle ersehen,

Tabelle 15. Vergleich der Viscosität von Polystyrol (Molekulargewicht 140000) in verschiedenen Lösungsmitteln bei 20° und 60°.

Lösungsmittel	$\frac{\eta_{sp}}{c}$ 20°	$\frac{\eta_{sp}}{c}$ 60°	$\frac{\eta_{sp}\ 60°}{\eta_{sp}\ 20°}$	$\frac{\eta_{sp}\ \text{Benzol}}{\eta_{sp}\ \text{Lösungsmittel}}$ bei 20°	bei 60°
Benzol	25·1	23·5	0·94	1	1
Tetralin	26·0	24·2	0·93	0·97	0·97
Tetrachlorkohlenstoff	23·5	20·9	0·89	1·07	1·12
Butylacetat	14·7	13·8	0·94	1·71	1·7
Essigester	13·6	8·7	0·91	1·84	2·7
Methyläthylketon	8·4	8·9	1·06	3·0	2·6
Toluol + Äthanol (Fällungspunkt)	5·5	13·4	2·43	4·6	1·8
Butylacetat + Äthanol (Fällungspunkt)	4·2	8·4	2·0	6·0	2·8
Malonester	(40°) 2·2	(80°) 8·75	4·0	11·4	2·7
Dioxan + Wasser (Fällungspunkt)	2·0	8·0	4·0	12·5	2·9

dass nur solche Lösungsmittel für Molekulargewichts-Bestimmungen brauchbar sind, in denen die Viscosität bei verschiedener Temperatur sich nicht stark ändert. In guten Lösungsmitteln nimmt sie nach den bisherigen Beobachtungen beim Erwärmen von 20° auf 60° um ungefähr 10 bis höchstens 20% ab.

Nur bei den eukolloiden Polystyrolen nimmt die Viscosität ihrer Lösungen beim Erwärmen zu[1]). Wir haben früher diese Unterschiede in der Temperaturabhängigkeit hoch- und niedermolekularer Polystyrole mit den anormalen Strömungsverhältnissen dieser eukolloiden Polystyrole in Zusammenhang gebracht. Nach den vorliegenden Resultaten kann ihre andersartige Temperaturabhängigkeit auch darauf zurückzuführen sein, dass dieselben bei tiefer Temperatur weniger vollständig solvatisiert sind, als bei höherer. Zur Ermittelung der genauen Molekulargewichte der Polystyrole müssen natürlich diese Verhältnisse aufgeklärt werden. Um aber die verschiedenen Polystyrole auf Grund von Viscositätsmessungen nach ihren Molekulargewichten zu klassifizieren, können diese Fehler vorläufig ausser acht gelassen werden.

4. Gang der K_m-Konstante in Benzol.

Es wurde schon früher darauf hingewiesen[2]), dass die nach der Gleichung[3])

$$\eta_{sp}/c = K_m \cdot M. \qquad (1)$$

ermittelte K_m-Konstante in der polymerhomologen Reihe der Polystyrole mit steigendem Molekulargewicht immer kleiner wird, um schliesslich einem Endwert von $1{\cdot}7 \cdot 10^{-4}$ bis $1{\cdot}8 \cdot 10^{-4}$ zuzustreben. Aus Viscositätsmessungen an reinen einheitlichen Paraffinen errechnet sich eine $K_{\text{äqu}}$-Konstante[4]) von $0{\cdot}93 \cdot 10^{-4}$. Der Endwert der K_m-Konstante der Polystyrole, also der Produkte mit sehr hohem Molekulargewicht, sollte danach $2 \cdot 0{\cdot}93 \cdot 10^{-4} = 1{\cdot}86 \cdot 10^{-4}$ sein. Der experimentell gefundene Wert stimmt danach mit dem berechneten gut überein.

Dieser Gang der Konstante hängt damit zusammen, dass die Anfangsglieder der polymerhomologen Reihe eine höhere Viscosität haben, als ihrem Polymerisationsgrad entspricht. Es ergibt sich hier wieder eine Parallele zwischen Viscosität und Löslichkeit, denn die Anfangsglieder dieser polymerhomologen Reihe sind leichter löslich, als die Endglieder (vgl. Abschn. I, 9). Ein Vergleich der folgenden

[1]) Staudinger, H. und Heuer, W., Buch S. 206, Fig. 51. [2]) Staudinger, H. und Heuer, W., Buch S. 179. [3]) Staudinger, H., Z. physik. Ch. (A) **153** (1931) 391. [4]) Staudinger, H., Z. Elektrochem. **40** (1934) 441.

Fig. 5, in der die K_m-Konstanten mit wachsendem Molekulargewicht aufgetragen sind, mit der Fig. 1, die die Löslichkeit wiedergibt, zeigt, dass der Verlauf der beiden Kurven ein ähnlicher ist.

Die Zunahme der Löslichkeit bei den Anfangsgliedern der polymerhomologen Reihe wurde auf die Endgruppen der Polystyrole zurückgeführt, die bei den Anfangsgliedern einen grösseren Anteil des Moleküls ausmachen als bei den höheren Gliedern der Reihe. Es wurde angenommen, dass diese Endgruppen stärker solvatisiert sind als die Kette selbst. In einer früheren Arbeit wurde die hohe Viscosität der Anfangsglieder gleichfalls mit den Endgruppen in Zusammenhang gebracht;

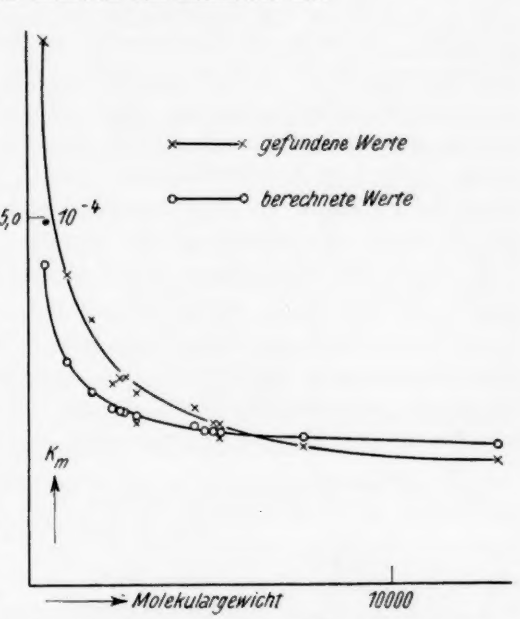


Fig. 5. Vergleich gefundener und berechneter K_m-Werte.

denn die Polystyrolmoleküle sind nicht nach Formel I, sondern nach Formel II gebaut, da ein Molekül in Lösung erfahrungsgemäss die Tendenz hat, die längstmögliche Gestalt anzunehmen[1]):

$$\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{CH_2}}-CH_2-\left[\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{CH}}-CH_2\right]_a-\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{C}}=CH_2 \qquad \text{(I)}$$

$$C_6H_5-CH_2-CH_2-\left[\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{CH}}-CH_2\right]_a-\overset{\displaystyle CH_2}{\overset{\|}{C}}-C_6H_5 \qquad \text{(II)}$$

Der Einfluss der Endgruppe macht sich natürlich bei den niederpolymeren Polystyrolen stärker bemerkbar als bei den höherpolymeren.

[1]) Vgl. STAUDINGER, H., Z. Elektrochem. **40** (1934) 435.

Man kann weiter die Viscosität von 1·4 % igen Lösungen der verschiedenen Polystyrole in Benzol nach der Formel

$$\eta_{sp\,(1\cdot4\,\%)} = n \cdot y \quad (2)$$

berechnen, wobei n die Gesamtzahl der Kettenglieder ist. Zu dem so erhaltenen Wert muss noch zweimal das Inkrement einer Phenylgruppe hinzuaddiert werden, denn Phenylgruppen in einer Kette wirken viscositätserhöhend. Dieses Inkrement ist nach neueren Bestimmungen von A. STEINHOFER[1]) $3{\cdot}5 \cdot 10^{-3}$. Aus dem so erhaltenen Wert der 1·4 % igen Polystyrollösungen kann man durch Umrechnung die Viscosität der grundmolaren, also 10·4 % igen Lösung feststellen und daraus mittels Division durch die jeweiligen Molekulargewichte die K_m-Konstante der verschiedenen polymerhomologen Polystyrole berechnen. Nach der folgenden Tabelle 16 stimmen die aus Viscositätsmessungen an einheitlichen Paraffinderivaten und an einheitlichen aromatischen Verbindungen berechneten K_m-Konstanten mit den an Polystyrolen experimentell bestimmten recht gut überein.

Tabelle 16. Vergleich gefundener und berechneter K_m-Werte von Polystyrol.

Durchschnitts-molekulargewicht (kryoskopisch ermittelt)	Durchschnitts-polymerisationsgrad	K_m gefunden	K_m berechnet
1100	11	$4{\cdot}2 \cdot 10^{-4}$	$3{\cdot}0 \cdot 10^{-4}$
1750	17	$3{\cdot}6 \cdot 10^{-4}$	$2{\cdot}6 \cdot 10^{-4}$
2350	23	$2{\cdot}7 \cdot 10^{-4}$	$2{\cdot}4 \cdot 10^{-4}$
2550	25	$2{\cdot}8 \cdot 10^{-4}$	$2{\cdot}4 \cdot 10^{-4}$
2650	26	$2{\cdot}8 \cdot 10^{-4}$	$2{\cdot}3 \cdot 10^{-4}$
3000	29	$2{\cdot}2 \cdot 10^{-4}$	$2{\cdot}3 \cdot 10^{-4}$
3000	29	$2{\cdot}6 \cdot 10^{-4}$	$2{\cdot}3 \cdot 10^{-4}$
4600	44	$2{\cdot}4 \cdot 10^{-4}$	$2{\cdot}1 \cdot 10^{-4}$
5150	50	$2{\cdot}2 \cdot 10^{-4}$	$2{\cdot}1 \cdot 10^{-4}$
5300	51	$2{\cdot}0 \cdot 10^{-4}$	$2{\cdot}1 \cdot 10^{-4}$
5300	51	$2{\cdot}2 \cdot 10^{-4}$	$2{\cdot}1 \cdot 10^{-4}$
7600	73	$1{\cdot}9 \cdot 10^{-4}$	$2{\cdot}0 \cdot 10^{-4}$
13000	125	$1{\cdot}7 \cdot 10^{-4}$	$1{\cdot}9 \cdot 10^{-4}$
∞	∞	—	$1{\cdot}86 \cdot 10^{-4}$

Dieses zeigt auch Fig. 5, in der ausser den gefundenen auch die berechneten K_m-Konstanten bei verschiedenen Molekulargewichten eingetragen sind.

[1]) Im Buch (S. 63) wurde dieses Inkrement mit $7 \cdot 10^{-3}$ angegeben.

Es wurde in der früheren Arbeit[1]) angenommen, dass man die bei den Hemikolloiden ermittelte Gesetzmässigkeit (1) auch zur Molekulargewichts-Bestimmung von Mesokolloiden und Eukolloiden benutzen kann. Diese Annahme gründet sich auf vergleichende Viscositätsuntersuchungen der verschiedenen Polystyrole. Letztere führten zu dem Ergebnis, dass Fehler sich bei dieser Extrapolation der Formel (1) zur Bestimmung des Molekulargewichtes der eukolloiden Polystyrole derart auswirken, dass die angegebenen Molekulargewichte derselben eher zu niedrig als zu hoch sind. Die Berechnung der Molekulargewichte nach der Gleichung (1) führt also zu einer unteren Grenze dieser Molekulargewichte[2]). Mittlerweile sind von R. Signer und H. Gross[3]) Molekulargewichte der Polystyrole mittels der Svedbergschen Ultrazentrifuge bestimmt worden mit dem Ergebnis, dass die absoluten Werte der so ermittelten Molekulargewichte doppelt so hoch sind wie die nach den Viscositätsmessungen erhaltenen[4]). Um diesen Widerspruch zu lösen, sollen jetzt noch die Molekulargewichte mesokolloider Polystyrole osmotisch bestimmt werden.

Sollte die im Lauf der Untersuchungen häufig angetroffene Regel, dass die Viscosität der Lösungen von Polystyrolen mit ihrer Löslichkeit in Zusammenhang steht, auch im Gebiet der mesokolloiden und eukolloiden Polystyrole gelten, dann muss man annehmen, dass die K_m-Konstante mit steigendem Molekulargewicht sinkt, gerade so, wie die Löslichkeit abnimmt (vgl. Abschn. I, 9). Es würde sich auch daraus das Resultat ergeben, dass nach dem Viscositätsgesetz das Molekulargewicht der eukolloiden Polystyrole zu niedrig und nicht zu gross gefunden wird.

Die Gültigkeit des Viscositätsgesetzes konnte aber bei niedermolekularen wie bei hochmolekularen Celluloseacetaten an einem grossen Versuchsmaterial bewiesen werden[5]).

---

[1]) Staudinger, H. und Heuer, W., Buch S. 179. [2]) Vgl. Staudinger, H. und Heuer, W., Buch S. 210. [3]) Signer, R. und Gross, H., Helv. chim. Acta 17 (1934) 350. [4]) Leider war bei diesen früheren Versuchen nicht bekannt, dass das technische Styrol Verunreinigungen von Divinylbenzol enthält (vgl. Staudinger, H. und Heuer, W., Ber. dtsch. chem. Ges. **67** (1934) 1164), das auch bei sorgfältiger Fraktionierung sehr schwer vollständig zu entfernen ist. Ob die Unterschiede zwischen den in der Ultrazentrifuge ermittelten Molekulargewichten und den nach der Viscositätsmethode ermittelten darauf zurückzuführen sind, muss noch weiter geprüft werden. [5]) Vgl. Staudinger, H., Ber. dtsch. chem. Ges. **67** (1934) 92. Zum gleichen Ergebnis führten auch Versuche an Polyäthylenoxyden (unveröffentlichte Versuche von H. Lohmann und G. V. Schulz).

5. Viscositätsuntersuchungen an polymerhomologen Polystyrolen in Benzol und Methyläthylketon.

Da die Viscosität von Polystyrolen höheren Molekulargewichtes in guten und schlechten Lösungsmitteln sehr verschieden ist, so ist es nicht möglich, nach der Gleichung (1) mit derselben K_m-Konstante in den verschiedenen Lösungsmitteln ihr Molekulargewicht zu bestimmen; denn K_m ist annähernd $1{\cdot}86 \cdot 10^{-4}$ nur in guten Lösungsmitteln, in denen die Polystyrolmoleküle vollständig solvatisiert sind. In schlechten Lösungsmitteln errechnet sich dagegen eine andere K_m-Konstante. Wenn nun in einem guten Lösungsmittel wie Benzol und einem schlechten Lösungsmittel wie Methyläthylketon mit steigendem Molekulargewicht sich die Viscosität in gleicher Weise ändert, dann müsste das Verhältnis der K_m-Konstanten in den beiden Lösungsmitteln immer das gleiche sein. Es wurde deshalb die Viscosität von zahlreichen polymerhomologen Polystyrolen in verdünnter Benzol lösung, einem guten Lösungsmittel, und Methyläthylketonlösung, einem schlechten Lösungsmittel, ermittelt und daraus die Viscosität der grundmolaren Lösungen, also die η_{sp}/c-Werte, berechnet. Das Verhältnis der η_{sp}/c-Werte ist aber in der polymerhomologen Reihe nicht konstant, sondern die Viscosität einer Benzollösung nimmt mit steigendem Molekulargewicht stärker zu, als die einer Methyläthylketonlösung: Während bei einem hemikolloiden Produkt vom Molekulargewicht 2400 die η_{sp}/c-Werte in beiden Lösungsmitteln noch ungefähr gleich sind[1]), stehen die η_{sp}/c-Werte der eukolloiden Produkte in Benzol zu denen in Methyläthylketon im Verhältnis von etwa 3 : 1.

Es wurde nun mittels der in Spalte 2 der Tabelle 17 angegebenen Molekulargewichte die K_m-Konstante der verschiedenen Polystyrole für die Methyläthylketonlösung ermittelt. Diese zeigt bei den hemikolloiden Gliedern einen starken Gang, geradeso wie die K_m-Konstante der Polystyrole in Benzol (vgl. Fig. 5). Dieser Gang kann auch hier wieder auf den Einfluss der Endgruppen zurückgeführt werden. Bei

[1]) Die Tatsache, dass das hemikolloide Polystyrol vom Molekulargewicht 2400 in zahlreichen Lösungsmitteln ungefähr den gleichen η_{sp}/c-Wert besitzt (vgl. Buch, S. 177), führte uns früher zu der Ansicht, dass die Viscosität von homöopolaren Verbindungen weitgehend unabhängig von der Natur des Lösungsmittels sei. Diese Ansicht ist irrig, und gerade die hemikolloiden Polystyrole sind, wie die Versuche dieser Arbeit zeigen, ein ungünstiges Material, um über diese Frage zu entscheiden, und zwar deshalb, weil die Endgruppen gerade bei diesen niedermolekularen Polystyrolen einen grossen Einfluss haben, indem sie die Löslichkeit dieser Produkte und so auch die Viscosität ihrer Lösungen stark erhöhen.

Tabelle 17. η_{sp}/c-Werte von polymerhomologen Polystyrolen in Benzol und Methyläthylketon.

Nr. d. Tab. 23		Mol.-Gew. (abgerundet)	$\frac{\eta_{sp}}{c}$ 20° in Benzol	$\frac{\eta_{sp}}{c}$ 20° in Methyläthylketon	$\frac{\eta_{sp}}{c}$ Benzol / $\frac{\eta_{sp}}{c}$ Methyläthylketon	K_m in Methyläthylketon
1	Mol.-Gew.	2400	0·66	0·64	1·03	$2·7\cdot10^{-4}$
2	kryoskop.	4900	0·88	0·67	1·31	$1·4\cdot10^{-4}$
3		7500	1·33	1·02	1·30	$1·4\cdot10^{-4}$
4		10500	1·86	1·18	1·58	$1·1\cdot10^{-4}$
5		11500	2·04	1·28	1·59	$1·1\cdot10^{-4}$
7		18000	3·20	1·86	1·72	$1·0\cdot10^{-4}$
9	Mol.-Gewicht	24000	4·40	2·50	1·76	$1·0\cdot10^{-4}$
10	nach Formel	28000	5·00	2·48	2·02	$0·9\cdot10^{-4}$
11	(1) in Benzol	47000	8·50	4·16	2·04	$0·9\cdot10^{-4}$
—		52000	9·30	5·30	1·75	$1·0\cdot10^{-4}$
—		60000	10·90	5·1	2·14	$0·9\cdot10^{-4}$
—		100000	18·5	9·1	2·03	$0·9\cdot10^{-4}$
12		130000	22·8	10·1	2·26	$0·8\cdot10^{-4}$
15		250000	44	17	2·59	$0·7\cdot10^{-4}$
17		450000	80*	26**	3·17	$0·6\cdot10^{-4}$

* Bei Geschwindigkeitsgefälle 500 in Tetralinlösung.
** Bei Geschwindigkeitsgefälle 500.

den Mesokolloiden vom Molekulargewicht 10000 bis 100000 ist die K_m-Konstante im Durchschnitt $1·0\cdot10^{-4}$; bei dieser Gruppe wird also annähernd dasselbe Molekulargewicht auf Grund von Viscositätsmessungen in Benzol und Methyläthylketon erhalten, wenn man bei der Umrechnung der η_{sp}/c-Werte für Benzollösung die K_m-Konstante $1·8\cdot10^{-4}$, für Methyläthylketonlösung $1·0\cdot10^{-4}$ verwendet. Dagegen nimmt die K_m-Konstante in Methyläthylketon bei Eukolloiden erheblich ab; wenn man also mit der K_m-Konstante $1·0\cdot10^{-4}$ aus den in Methyläthylketonlösung erhaltenen η_{sp}/c-Werten das Molekulargewicht der Eukolloide berechnet, so wird es erheblich tiefer gefunden, als aus Viscositätsmessungen in Benzollösungen. Das Polystyrol vom Molekulargewicht 450000 (nach Viscositätsmessungen in Benzol) hätte nach Viscositätsmessungen in Methyläthylketon nur ein Molekulargewicht von 250000. So gilt also die Beziehung (1) für gute und schlechte Lösungsmittel nur bis zu einem Molekulargewicht von etwa 100000, während zur Bestimmung höhermolekularer Produkte in einem der beiden Lösungsmittel der Zusammenhang zwischen

Viscosität und Molekulargewicht nach Gleichung (1) nicht mehr besteht. Wir nehmen dabei an, dass die aus Viscositätsmessungen in Benzol ermittelten Molekulargewichte der Eukolloide richtig sind und nicht die in Methyläthylketonlösung erhaltenen; denn in Benzol zeigen die Polystyrole bessere Solvatationsverhältnisse als in Methyläthylketon. Weiter ergeben sich auch noch einfache Beziehungen zwischen diesen „Benzol-Molekulargewichten" und einer neuen Konstante, der K_{St}-Konstante, die im Abschn. II, 8 besprochen werden soll.

6. Die Arrheniussche Beziehung log η_r/c bei polymerhomologen Polystyrolen in Benzol und Methyläthylketon.

Arrhenius hat bekanntlich gezeigt, dass folgende Beziehung zwischen der relativen Viscosität und der Konzentration besteht:

$$\frac{\log \eta_r}{c} = K_c. \tag{3}$$

Zwischen dieser Konzentrations-Konstanten K_c der verschiedenen Polystyrole und dem Molekulargewicht ergibt sich dann folgender Zusammenhang[1]):

$$M = K_c \cdot K_{cm} \tag{4}$$

Es wurde nun versucht, ob sich auf Grund dieser Arrheniusschen Beziehung bessere Zusammenhänge zwischen der Viscosität in verschiedenen Lösungsmitteln und dem Molekulargewicht der Polystyrole finden lassen, als sie sich im vorigen Abschnitt ergeben haben. Die

Tabelle 18. K_c-Werte in Abhängigkeit von der Konzentration in Benzol und Methyläthylketon bei 20°.

Grund-molarität	Mol.-Gew. = 10500; K_c in Benzol	Mol.-Gew. = 10500; K_c in Methyl-äthyl-keton	Mol.-Gew. = 24400; K_c in Benzol	Mol.-Gew. = 24400; K_c in Methyl-äthyl-keton	Mol.-Gew. = 47000; K_c in Benzol	Mol.-Gew. = 47000; K_c in Methyl-äthyl-keton	Mol.-Gew. = 130000; K_c in Benzol	Mol.-Gew. = 130000; K_c in Methyl-äthyl-keton
0·01	—	—	—	—	—	—	9·6	4·2
0·025	—	—	—	—	3·55	1·86	9·2	3·9
0·05	0·80	0·51	1·80	1·10	3·39	1·85	8·5	3·9
0·075	—	—	—	—	—	—	7·7	3·8
0·1	0·79	0·52	1·77	1·10	3·12	1·86	7·2	3·9
0·25	0·76	0·53	1·58	1·08	3·68	1·80	—	3·6
0·5	0·74	0·55	1·40	1·06	2·19	1·65	—	—
0·75	0·71	0·56	1·27	1·03	—	—	—	—
1·0	0·69	0·57	1·17	1·03	—	—	—	—
1·5	0·65	0·57	—	—	—	—	—	—

[1]) Staudinger, H., Z. physik. Chem. (A) **153** (1931) 391.

Messungen ergaben, dass in Methyläthylketon, dem schlechten Lösungsmittel, das ARRHENIUSsche Gesetz besser gilt als in Benzol, dem guten Lösungsmittel. Aber auch in Methyläthylketon sind bei Polystyrolen mit Molekulargewichten über 100000 die Werte von K_c nicht mehr konstant (vgl. Tabelle 18). Es sei davon abgesehen, hier die Zusammenhänge zwischen Viscosität und Molekulargewicht nach obiger Formel genauer zu diskutieren, da im folgenden einfache Beziehungen zwischen der spezifischen Viscosität bei verschiedenen Konzentrationen und dem Molekulargewicht gefunden wurden.

7. Grenzwert von η_{sp}/c.

Im Gebiet verdünnter Sollösungen nimmt die spezifische Viscosität proportional mit der Konzentration zu. Um in diesem Lösungszustand zu messen, müssen die untersuchten Lösungen der hemikolloiden, mesokolloiden und eukolloiden Glieder einer polymerhomologen Reihe ungefähr gleich viscos sein; es dürfen nicht Lösungen ungefähr gleicher Konzentration verglichen werden[1]). Die η_{sp}/c-Werte von niederviscosen Lösungen, die eine spezifische Viscosität von 0·05 bis 0·25 haben, sind dann bei Nieder- und Hochmolekularen annähernd konstant. Dabei ändern sich die Konzentrationen dieser Lösungen im Verhältnis von 1 : 5, wie Fig. 6 zeigt.

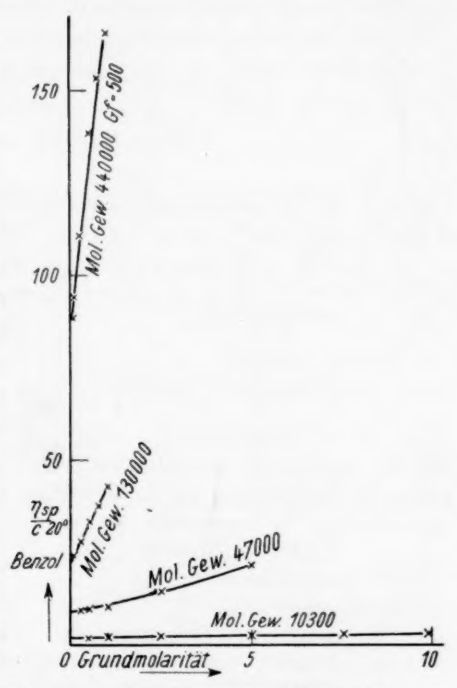


Fig. 6. η_{sp}/c in Benzol in Abhängigkeit von der Grundmolarität bei Polystyrolen verschiedenen Molekulargewichtes.

Die Konzentrationen von äquiviscosen Polystyrollösungen vom Molekulargewicht 5000, 50000 und 500000 stehen im Verhältnis von 1 : 0·1 : 0·01. Um Lösungen von der oben angegebenen spezifischen Viscosität 0·05 bis 0·25 zu messen, muss also die Lösung eines Poly-

[1]) Vgl. STAUDINGER, H. und HEUER, W., Buch S. 200.

styrols vom Molekulargewicht 5000 in Benzol 0·5 bis 2·5 %ig sein, die Lösung eines Polystyrols vom Molekulargewicht 500000 dagegen nur 0·005 bis 0·025 %ig. Werden konzentriertere Lösungen untersucht, so werden höhere η_{sp}/c-Werte erhalten, und zwar steigen diese η_{sp}/c-Werte bei hochmolekularen Verbindungen mit wachsender Konzentration viel rascher an, als bei niedermolekularen, wie Fig. 7 zeigt.

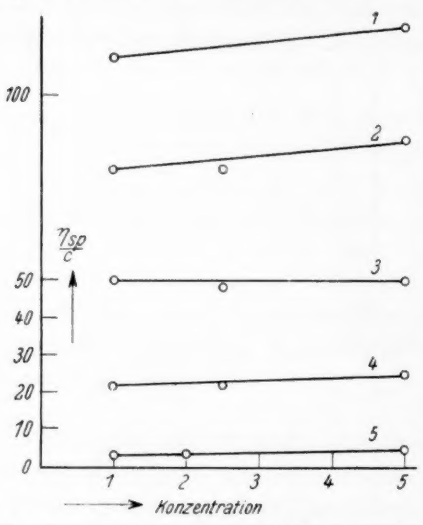


Fig. 7. η_{sp}/c-Werte verschiedener Polystyrole bei Veränderung der Konzentration im Verhältnis 1 : 5 unterhalb der Grenzviscosität (Gf. 500).

Durchschnitts-Molekulargewicht	Faktor
1. 600000	0·001
2. 440000	0·001
3. 280000	0·001
4. 120000	0·01
5. 23000	0·05

Nach der Fig. 6 sind die η_{sp}/c-Werte auch im Gebiet der Sollösung nicht konstant und nehmen bei eukolloiden Polystyrolen mit steigender Konzentration stärker zu, als bei hemikolloiden. Nur bei niedermolekularen Verbindungen mit Fadenmolekülen, wie bei Paraffinen und Paraffinderivaten, und endlich bei Verbindungen mit kugelförmigen Teilchen sind die η_{sp}/c-Werte in einem grossen Konzentrationsgebiet innerhalb der Versuchsfehler konstant [1]).

Infolge dieses Ansteigens der η_{sp}/c-Werte mit der Konzentration werden dieselben etwas zu hoch gefunden, auch wenn die Messungen im verdünnten Solgebiet vorgenommen werden. Deshalb ist vorgeschlagen worden [2]), die Grenzwerte des η_{sp}/c für die Konzentration $c \rightarrow 0$ graphisch zu ermitteln und diese Limeswerte für die Molekulargewichts-Bestimmungen zu gebrauchen. Wenn aber nicht zahlreiche Messungen vorliegen, so ist gerade bei hochmolekularen Substanzen die Bestimmung der Grenzwerte durch Extrapolation unsicher; denn die η_{sp}/c-Werte nehmen nicht proportional mit der

[1]) Vgl. Staudinger, H. und Ochiai, E., Z. physik. Chem. (A) **158** (1931) 35.

[2]) Vgl. Signer, R. und Gross, H., Z. physik. Chem. (A) **165** (1933) 161; ferner Elöd, E. und Schmid-Bielenberg, H., Z. physik. Chem. (B) **25** (1934) 27.

Konzentration zu, sondern steigen stärker an. log η_{sp}/c nimmt dagegen bei Mesokolloiden und Eukolloiden proportional mit der Konzentration zu[1]). Darum kann man auf Grund weniger Messungen durch graphische Extrapolation leicht die $[\log \eta_{sp}/c]_{c\to 0}$ ermitteln und aus diesen Werten die $[\eta_{sp}/c]_{c\to 0}$ -Werte berechnen. Vorläufig hat diese genaue Berechnung der Grenzwerte keine grosse Bedeutung; denn die Fehler, die dadurch begangen werden, dass man aus Viscositätsbestimmungen in niederviscosen Lösungen direkt die η_{sp}/c-Werte berechnet und aus diesen das Molekulargewicht bestimmt, sind unerheblich gegenüber anderen Fehlern, die bei der Molekulargewichts-Bestimmung der Eukolloide unterlaufen und wie sie z. B. durch die anormalen Strömungsverhältnisse bedingt sind[2]).

Tabelle 19. Vergleich der Molekulargewichte von Polystyrolen berechnet aus direkt gefundenen und aus durch Extrapolation erhaltenen η_{sp}/c-Werten ($K_m = 1{\cdot}8 \cdot 10^{-4}$).

Grund-molarität der Lösung	η_{sp} gef.	I $\frac{\eta_{sp}}{c}$ gef.	II $\left[\frac{\eta_{sp}}{c}\right]_{c\to 0}$ graphisch extrapoliert	III $\left[\frac{\eta_{sp}}{c}\right]_{c\to 0}$ aus $\left[\log\frac{\eta_{sp}}{c}\right]_{c\to 0}$ berechnet	Molekulargewicht berechnet aus I $\frac{\eta_{sp}}{c}$	II $\frac{\eta_{sp}}{c}$	III $\frac{\eta_{sp}}{c}$
0·05	0·071	1·42	1·33	1·38	7900	7400	7700
0·05	0·171	3·42	3·20	3·24	19000	17800	18000
0·025	0·227	9·08	8·50	8·57	50000	47000	47700
0·01	0·246	24·6	22·8	24·1	137000	127000	134000
0·01*	0·512	51·2	44·0	47·9	285000	245000	266000

* Die Werte II und III weichen hier stärker von I ab als in anderen Beispielen, da der η_{sp}-Wert in zu hoher Konzentration bestimmt wurde.

8. Steigungskonstante K_{St}.

Da die log η_{sp}/c-Werte proportional mit der Konzentration anwachsen, so ergibt sich folgender Zusammenhang[3]) zwischen diesen Werten und den Konzentrationen c:

$$\log\frac{\eta_{sp}}{c} = K_{St}\cdot c + \left[\log\frac{\eta_{sp}}{c}\right]_{c\to 0}. \tag{5}$$

[1]) Dies haben auch Bungenberg de Jong, H. G., Kruyt, H. R. und Lens, J. gezeigt. Vgl. Kolloid-Beih. **36** (1932) 429. [2]) Vgl die Zusammenstellung Staudinger, H. und Heuer, W., Buch S. 210. [3]) Vgl. dazu die von Bungenberg de Jong, H. G., aufgestellte Formel [Kolloid-Beih. **36** (1932) 461].

K_{St} ist eine neue Konstante, die Steigungskonstante. Für jedes Polystyrol ist also ausser $[\log \eta_{sp}/c]_{c\to 0}$ die K_{St}-Konstante charakteristisch. Diese nimmt mit steigendem Molekulargewicht der Polystyrole zu. Bei ein und demselben Polystyrol hat sie aber in verschiedenen Lösungsmitteln ungefähr den gleichen Wert[1]). Dagegen haben die $[\eta_{sp}/c]_{c\to 0}$-Werte und damit auch die $[\log \eta_{sp}/c]_{c\to 0}$-Werte in guten und schlechten Lösungsmitteln verschiedene Werte, wie aus den Resultaten des Abschn. II, 3 hervorgeht. Eine Zusammenstellung

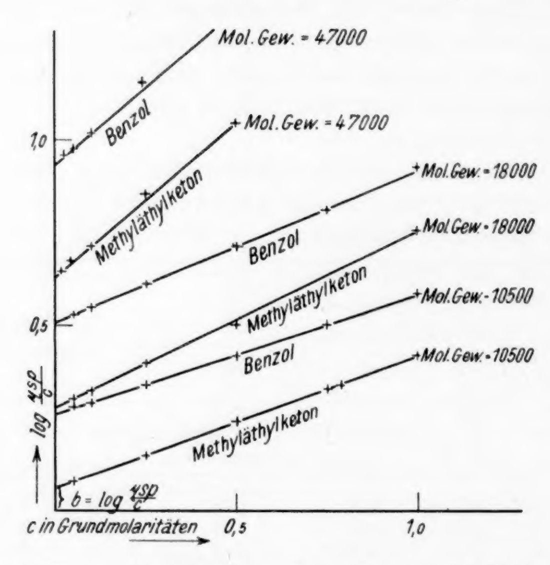


Fig. 8. $\log \eta_{sp}/c$-Werte einiger Polystyrole in Benzol und Methyläthylketon in Abhängigkeit von der Konzentration.

der verschiedenen K_{St}-Konstanten und $[\log \eta_{sp}/c]_{c\to 0}$-Werte für Benzol- und Methyläthylketonlösungen findet sich in Tabelle 20.

Die K_{St}-Konstanten sind nicht nur in verschiedenen Lösungsmitteln gleich, sondern sie haben auch in einem Lösungsmittelgemisch denselben Wert wie in reinen Lösungsmitteln, wie Tabelle 21 zeigt.

Endlich hat diese K_{St}-Konstante bei 20° und 60° den gleichen Wert und zwar deshalb, weil die Temperaturabhängigkeit von Poly-

[1]) Die Unterschiede der K_{St}-Werte in dem guten Lösungsmittel (Benzol) und dem schlechten (Methyläthylketon) sind gering; weitere Untersuchungen müssen zeigen, wie weit Unterschiede zwischen den K_{St}-Konstanten vorhanden sind.

Tabelle 20. K_{St}-Konstanten von polymerhomologen Polystyrolen in Benzol und Methyläthylketon.

Nr. [1]	Mol.-Gew. abgerundet		Temp. in °	Benzol $\left[\frac{\eta_{sp}}{c}\right]_{c \to 0}$ [2]	Benzol $\left[\log \frac{\eta_{sp}}{c}\right]_{c \to 0}$	K_{St}	Methyläthylketon $\left[\frac{\eta_{sp}}{c}\right]_{c \to 0}$ [2]	Methyläthylketon $\left[\log \frac{\eta_{sp}}{c}\right]_{c \to 0}$	K_{St}
1	2400	kryoskopisch bestimmt	20	0·66	0·78$_{-1}$	0·23	0·64	0·74$_{-1}$	0·22
			60	0·60	0·72$_{-1}$	0·21	0·58	0·70$_{-1}$	0·19
2	4900		20	0·88	0·93$_{-1}$	0·24	0·67	0·82$_{-1}$	0·29
3	7500		20	1·33	0·14	0·27	1·02	0·01	0·29
			60	1·30	0·09	0·24	0·9	0·93$_{-1}$	0·29
4	10500		20	1·86	0·27	0·32	1·18	0·07	0·36
5	11500		20	2·04	0·34	0·32	1·28	0·13	0·39
			60	1·97	0·30	0·30	1·17	0·07	0·39
6	13000		20	2·32	0·37	0·33	1·54	0·19	0·36
7	18000		20	3·20	0·51	0·44	1·86	0·29	0·47
			60	3·15	0·49	0·36	1·80	0·25	0·44
9	24000		20	4·40	0·64	0·52	2·5	0·39	0·61
10	28000		20	5·00	0·71	0·50	2·48	0·39	0·60
			60	4·7	0·66	0·48	2·3	0·36	0·55
11	47000		20	8·5	0·93	0·89	4·16	0·64	0·87
			60	8·2	0·90	0·82	3·7	0·56	0·91
12	130000		20	22·8	1·38	2·55	10·1	0·96	1·89
			60	20·0	1·35	2·44	8·0	0·93	1·91
15	250000		20	44	1·68	4·46	17	1·12	3·21
17	450000		20	80	1·90	5·6	26	1·39	6·1

Tabelle 21. K_{St}-Konstanten eines Polystyrols in anderen Lösungsmitteln.

Lösungsmittel	Mol.-Gew.	$\frac{\eta_{sp}}{c}$	$\left[\log \frac{\eta_{sp}}{c}\right]_{c \to 0}$	K_{St}
Toluol	160000	28·5	1·455	2·7
Toluol + 20% Äthanol	160000	18·2	1·260	2·7

styrollösungen unabhängig von der Konzentration ungefähr dieselbe ist, so lange die Messungen in verdünnten Lösungen ausgeführt werden[3]).

Die für ein Polystyrol charakteristische K_{St}-Konstante ist danach von den Versuchsbedingungen viel unabhängiger als der η_{sp}/c-Wert, durch den ebenfalls ein Polystyrol charakterisiert werden kann. Die η_{sp}/c-Werte sind aber, wie gesagt, nur in verdünnten, niederviscosen

---

[1]) Vgl. Tabelle 23. [2]) Direkt durch graphische Extrapolation erhalten, nicht durch Umrechnung von $[\log \eta_{sp}/c]_{c \to 0}$. [3]) Vgl. Staudinger, H. und Heuer, W., Buch S. 207; ferner die Tabellen 12 und 13.

Sollösungen, deren η_{sp}-Werte 0·05 bis 0·25 betragen, annähernd konstant und haben weiter nur in solchen Lösungsmitteln die gleiche Grösse, die die Polystyrolmoleküle vollständig solvatisieren (vgl. Abschn. II, 3); sie ändern sich weiter — allerdings nicht beträchtlich — mit steigender Temperatur. Die K_{St}-Konstanten haben dagegen den gleichen Wert im Gebiet konzentrierter Sol- wie Gellösungen, also sowohl in solchen Lösungen, deren η_{sp}-Wert 0·5 beträgt, als auch in hochviscosen Lösungen mit η_{sp}-Werten von 10 bis 20. Nur in verdünnten Sollösungen werden abweichende K_{St}-Konstanten gefunden und dieses ist verständlich, da in diesem Gebiet η_{sp}/c annähernd konstant ist. Die K_{St}-Konstante hat deshalb in den niederviscosen Lösungen der Hemikolloide einen starken Gang, um erst in höherviscosen Lösungen derselben konstant zu werden. Ihre Bestimmung ist deshalb bei Hemikolloiden weniger sicher als bei Mesokolloiden und Eukolloiden.

Um die K_{St}-Konstante zu bestimmen, wurde ein Polystyrol in der Regel in fünf bis sechs verschiedenen Konzentrationen gemessen. Bei hemikolloiden Polystyrolen wurden dabei die Messungen im OSTWALDschen Viscosimeter durchgeführt, wobei die spez. Gewichte von Lösungen und Lösungsmittel bestimmt und in Rechnung gesetzt wurden[1]). Bei den höchstmolekularen Eukolloiden wurden die Messungen im UBBELOHDEschen Viscosimeter bei verschiedenen Geschwindigkeitsgefällen vorgenommen, daraus durch graphische Interpolation die Viscosität bei einem bestimmten Geschwindigkeitsgefälle ermittelt und dann die K_{St}-Konstante berechnet. Dabei wurde die Viscosität bei geringem Geschwindigkeitsgefälle (500) bestimmt, da unter diesen Bedingungen die Strömungsverhältnisse der Eukolloide denen der Hemikolloide ähnlicher sind als bei hohem Geschwindigkeitsgefälle (2000)[2]). In der folgenden Tabelle 22 sind einige Beispiele für die Bestimmung der K_{St}-Konstanten der Tabellen 20 und 21 gebracht.

---

[1]) Die Kapillaren der Viscosimeter wurden so bemessen, dass die Ausflusszeit von etwa 1 cm³ Lösung 2 bis 4 Minuten beträgt bei einer Länge der Kapillare von 10 bis 12 cm. Jede Messung wurde drei- bis viermal wiederholt; so konnten die Ausflusszeiten auf etwa $^2/_{10}$ Sekunde genau bestimmt werden. Dabei muss natürlich auf gute Temperaturkonstanz geachtet werden. Wir benutzten als Thermostaten ein mit Wasser gefülltes grosses DEWAR-Gefäss, das elektrisch geheizt und reguliert wurde. [2]) Vgl. STAUDINGER, H. und HEUER, W., Buch S. 210.

Tabelle 22. Beispiele für die Bestimmung der K_{St}-Konstanten; $b = [\log \eta_{sp}/c]_{c \to 0}$.

	Benzol bei 20°				Methyläthylketon bei 20°			
	Molekulargewicht = 2400				Molekulargewicht = 2400			
Grund-molarität	η_{sp}	$\frac{\eta_{sp}}{c}$	$\log \frac{\eta_{sp}}{c}$ $b = 0{\cdot}783_{-1}$	K_{St}	η_{sp}	$\frac{\eta_{sp}}{c}$	$\log \frac{\eta_{sp}}{c}$ $b = 0{\cdot}740_{-1}$	K_{St}
0·05	0·036	0·72	$0{\cdot}857_{-1}$	(1·48)	0·032	0·64	$0{\cdot}806_{-1}$	(1·32)
0·1	0·074	0·74	$0{\cdot}869_{-1}$	(0·86)	0·066	0·66	$0{\cdot}820_{-1}$	(0·80)
0·25	0·185	0·74	$0{\cdot}869_{-1}$	(0·34)	0·168	0·67	$0{\cdot}827_{-1}$	(0·35)
0·5	0·399	0·80	$0{\cdot}902_{-1}$	0·24	0·356	0·71	$0{\cdot}853_{-1}$	0·23
0·75	0·669	0·89	$0{\cdot}951_{-1}$	0·22	0·591	0·79	$0{\cdot}897_{-1}$	0·21
1·0	1·020	1·02	0·009	0·23	0·902	0·90	$0{\cdot}955_{-1}$	0·22
1·5	1·970	1·31	0·118	0·22	1·785	1·19	0·076	0·22
2·0	3·539	1·77	0·248	0·23	3·305	1·65	0·219	0·24
			Mittel:	0·23			Mittel:	0·22

	Molekulargewicht = 7500				Molekulargewicht = 7500			
Grund-molarität	η_{sp}	$\frac{\eta_{sp}}{c}$	$\log \frac{\eta_{sp}}{c}$ $b = 0{\cdot}140$	K_{St}	η_{sp}	$\frac{\eta_{sp}}{c}$	$\log \frac{\eta_{sp}}{c}$ $b = 0{\cdot}013$	K_{St}
0·05	0·071	1·42	0·152	0·24	0·052	1·04	0·017	(0·08)
0·1	0·148	1·48	0·171	0·31	0·109	1·09	0·038	0·25
0·25	0·404	1·62	0·209	0·28	0·305	1·22	0·087	0·30
0·5	0·934	1·87	0·272	0·26	0·715	1·43	0·156	0·29
0·75	1·641	2·19	0·340	0·27	1·271	1·70	0·229	0·29
1·0	2·569	2·57	0·410	0·27	2·009	2·01	0·303	0·29
1·5	5·23	3·49	0·543	0·27	4·22	2·81	0·450	0·29
2·0	10·08	5·04	0·703	0·28	8·74	4·37	0·641	0·31
			Mittel:	0·27			Mittel:	0·29

	Molekulargewicht = 28000				Molekulargewicht = 28000			
Grund-molarität	η_{sp}	$\frac{\eta_{sp}}{c}$	$\log \frac{\eta_{sp}}{c}$ $b = 0{\cdot}707$	K_{St}	η_{sp}	$\frac{\eta_{sp}}{c}$	$\log \frac{\eta_{sp}}{c}$ $b = 0{\cdot}386$	K_{St}
0·025	0·131	5·23	0·719	0·48	0·063	2·52	0·401	0·60
0·05	0·269	5·39	0·732	0·50	0·130	2·60	0·415	0·58
0·075	0·416	5·55	0·744	0·49	0·202	2·70	0·431	0·60
0·1	0·572	5·72	0·758	0·51	0·280	2·80	0·447	0·61
0·25	1·693	6·77	0·831	0·50	0·861	3·44	0·537	0·60
0·5	4·465	8·93	0·951	0·49	2·46	4·92	0·692	0·61
0·75	9·01	12·0	1·080	0·50	5·24	6·98	0·844	0·61
			Mittel:	0·50			Mittel:	0·60

Tabelle 22 (Fortsetzung).

Grund-molarität	Benzol bei 60° Molekulargewicht = 28000 η_{sp}	$\frac{\eta_{sp}}{c}$	$\log \frac{\eta_{sp}}{c}$ $b = 0·662$	K_{St}	Methyläthylketon bei 60° Molekulargewicht = 28000 η_{sp}	$\frac{\eta_{sp}}{c}$	$\log \frac{\eta_{sp}}{c}$ $b = 0·355$	K_{St}
0·025	0·118	4·72	0·674	0·48	0·057	2·3	0·362	(0·28)
0·05	0·242	4·84	0·685	0·46	0·119	2·38	0·377	(0·44)
0·075	0·374	5·00	0·699	0·49	0·185	2·47	0·393	0·51
0·1	0·513	5·13	0·710	0·48	0·256	2·56	0·408	0·53
0·25	1·503	6·01	0·779	0·47	0·794	3·18	0·503	0·59
0·5	4·004	8·01	0·904	0·48	2·206	4·41	0·645	0·58
0·75	7·90	10·5	1·022	(0·53)	4·472	5·96	0·775	0·56
			Mittel:	0·48			Mittel:	0·55

Grund-molarität	Toluol bei 20° Molekulargewicht = 160000 η_{sp}	$\frac{\eta_{sp}}{c}$	$\log \frac{\eta_{sp}}{c}$ $b = 1·44$	K_{St}	Toluol + 20 % Äthanol bei 20° Molekulargewicht = 160000 η_{sp}	$\frac{\eta_{sp}}{c}$	$\log \frac{\eta_{sp}}{c}$ $b = 1·23$	K_{St}
0·01	0·285	28·5	1·455	(1·5)	0·182	18·2	1·260	3·0
0·05	1·912	38·3	1·583	2·9	1·141	22·8	1·358	2·6
0·1	5·18	51·8	1·714	2·7	3·17	31·7	1·501	2·7
0·25	31·8	127	2·104	2·6	18·1	72·4	1·860	2·5
			Mittel:	2·7			Mittel:	2·7

Grund-molarität	Toluol bei 60° Molekulargewicht = 160000 η_{sp}	$\frac{\eta_{sp}}{c}$	$\log \frac{\eta_{sp}}{c}$ $b = 1·39$	K_{St}	Toluol + 20 % Äthanol bei 60° Molekulargewicht = 160000 η_{sp}	$\frac{\eta_{sp}}{c}$	$\log \frac{\eta_{sp}}{c}$ $b = 1·28$	K_{St}
0·01	0·250	25·0	1·398	(0·8)	0·200	20·0	1·301	(2·1)
0·05	1·710	34·2	1·534	2·9	1·271	25·4	1·405	2·5
0·1	4·55	45·5	1·658	2·7	3·47	34·7	1·54	2·6
0·25	27·1	108	2·033	2·6	19·0	76·0	1·881	2·4
			Mittel:	2·7			Mittel:	2·5

Tabelle 22 (Fortsetzung).

Grund-molarität	Molekulargewicht = 450000 in Tetralin bei Geschwindigkeitsgefälle 500 und 20°				Molekulargewicht = 450000 in Methyläthylketon bei Geschwindigkeitsgefälle 500 und 20°			
	η_{sp}	$\frac{\eta_{sp}}{c}$	$\log \frac{\eta_{sp}}{c}$ $b = 1.900$	K_{St} [1]	η_{sp}	$\frac{\eta_{sp}}{c}$	$\log \frac{\eta_{sp}}{c}$ $b = 1.390$	K_{St}
0·001	0·08	80	1·903	3·0	—	—	—	—
0·005	0·44	88	1·945	9·0	0·13	26	1·415	5·0
0·0075	0·68	91	1·959	7·9	—	—	—	—
0·01	0·94	94	1·973	7·3	0·29	29	1·463	7·3
0·025	2·75	110	2·042	5·7	0·91	36	1·557	6·7
0·05	6·9	138	2·140	4·8	2·47	49	1·690	6·0
0·075	11·5	153	2·185	3·8	5·86	78	1·892	6·7
0·1	16·5	165	2·218	3·2	8·75	88	1·945	5·6
0·25	—	—	—	—	123	492	2·692	5·2
				Mittel: 5·6				Mittel: 6·1

9. Molekulargewicht-Steigungskonstante.

Wie aus der Tabelle 20 hervorgeht, steigt die K_{St}-Konstante mit wachsendem Molekulargewicht an. Es war nun die Frage, ob zwischen dieser K_{St}-Konstante und den Molekulargewichten der Polystyrole gesetzmässige Beziehungen bestehen; denn solche wären wichtig, da die K_{St}-Konstante annähernd unabhängig von der Natur des Lösungsmittels und der jeweiligen Messtemperatur ist. Die Beziehungen zwischen der K_{St}-Konstante und dem Molekulargewicht müssten also weitgehend unabhängig sein von den jeweiligen Messbedingungen, zum Unterschied von den Beziehungen zwischen den η_{sp}/c-Werten und dem Molekulargewicht nach Gleichung (1).

Bei den Hemikolloiden und Mesokolloiden ergibt sich aus der Fig. 9, dass ihre Molekulargewichte ungefähr proportional mit der K_{St}-Konstante zunehmen.

Man kann deshalb den Zusammenhang zwischen den Molekulargewichten und der K_{St}-Konstante durch folgende Gleichung wiedergeben:

$$K_{St} = M \cdot K_{M\,St} + b, \qquad (6)$$

$K_{M\,St}$ ist die „Molekulargewicht-Steigungskonstante“.

Der Ordinatenabschnitt b wird graphisch ermittelt (vgl. Fig. 9) und ist danach = 0·17. Als Durchschnitt einer Reihe von Versuchen

[1]) Wegen der Abweichungen vom HAGEN-POISEUILLEschen Gesetz haben die K_{St}-Werte einen starken Gang.

errechnet sich die Konstante $K_{M\,St}$ zu $1{\cdot}5 \cdot 10^{-5}$. Man kann also das Molekulargewicht der Polystyrole nach folgender Gleichung berechnen:

$$M = \frac{K_{St} - 0{\cdot}17}{1{\cdot}5 \cdot 10^{-5}} = \frac{2}{3} \cdot 10^{5} \cdot (K_{St} - 0{\cdot}17). \qquad (7)$$

In der folgenden Tabelle 23 sind von den verschiedenen Polystyrolen einmal die $[\eta_{sp}/c]_{c \to 0}$-Werte in Benzollösungen und die daraus nach Gleichung (1) berechneten Molekulargewichte angegeben. Es sind dann weiter die verschiedenen K_{St}-Konstanten in den verschiedenen Lösungsmitteln angeführt und ferner die Molekulargewichte, die sich nach Gleichung (7) aus den K_{St}-Konstanten ergeben. Die nach beiden Berechnungsarten erhaltenen Molekulargewichte (vgl. Spalte 5 und 6) stimmen annähernd überein. Es wurden weiter die Molekulargewicht-Steigungskonstanten aus den „Benzol-Molekulargewichten“ und den „Methyläthylketon-Molekulargewichten“ berechnet. Dieselben sind für die ersteren annähernd konstant, während sie bei Zugrundelegung der Methyläthylketon-Molekulargewichte einen Gang aufweisen. Deshalb nehmen wir an, dass die in Benzol, dem guten Lösungsmittel, ermittelten Molekulargewichte richtiger sind, als die in Methyläthylketon, dem schlechten Lösungsmittel.

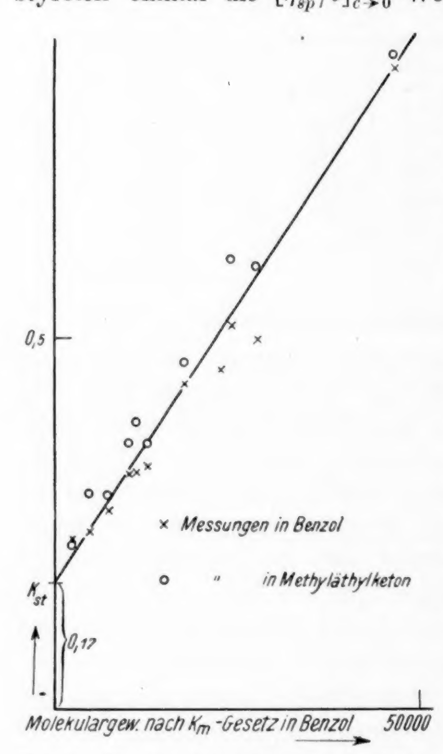


Fig. 9. K_{St} in Abhängigkeit vom Molekulargewicht.

10. Abweichungen vom HAGEN-POISEUILLEschen Gesetz.

Wie schon früher auseinandergesetzt, zeigen nur die Lösungen von Hemikolloiden und Mesokolloiden normale Strömungsverhältnisse; bei Lösungen von Eukolloiden treten Abweichungen vom HAGEN-POISEUILLEschen Gesetz auf, die um so grösser werden, je höher das

Tabelle 23. Molekulargewichte der Polystyrole, berechnet mit der K_m- und K_{St}-Konstante.

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Polystyrol	Lösungsmittel	$\left[\frac{\eta_{sp}}{c}\right]_{c \to 0}$ [1]	$K_{St} = \frac{\log(\eta_{sp}/c) - b}{c}$ bei 20° C[2]	Mol.-Gew. nach $\frac{K_{St} - 0·17}{1·5 \cdot 10^{-5}}$	Mol.-Gew. nach $\frac{\eta_{sp}}{c \cdot K_m}$ in Benzol $K_m = 1·8 \cdot 10^{-4}$	Mol.-Gew. nach $\frac{\eta_{sp}}{c \cdot K_m}$ in Methyläthylketon $K_m = 1·0 \cdot 10^{-4}$	$K_{MSt} = \frac{K_{St} - 0·17}{\text{Mol.-Gew.}}$ (Mol.-Gew. nach $\frac{\eta_{sp}}{c \cdot K_m}$ in Benzol)	$K_{MSt} = \frac{K_{St} - 0·17}{\text{Mol.-Gew.}}$ (Mol.-Gew. nach $\frac{\eta_{sp}}{c \cdot K_m}$ in Methyläthylketon)
1	Benzol	0·66	0·23	4000	2400 (kryoskopisch)	—	$2·5 \cdot 10^{-5}$	—
	Methyläthylketon . .	0·64	0·22	3300	—	—	$2·1 \cdot 10^{-5}$	—
2	Benzol	0·88	0·24	4700	4900 (kryoskopisch)	—	$1·4 \cdot 10^{-5}$	—
	Methyläthylketon . .	0·67	0·29	8000	—	—	$2·5 \cdot 10^{-5}$	—
3	Benzol	1·33	0·27	6700	7500	—	$1·3 \cdot 10^{-5}$	$1·0 \cdot 10^{-5}$
	Methyläthylketon . .	1·02	0·29	8000	—	10000	$1·6 \cdot 10^{-5}$	$1·2 \cdot 10^{-5}$
4	Benzol	1·86	0·32	10000	10500	—	$1·4 \cdot 10^{-5}$	$1·3 \cdot 10^{-5}$
	Methyläthylketon . .	1·18	0·36	12700	—	12000	$1·8 \cdot 10^{-5}$	$1·6 \cdot 10^{-5}$
5	Benzol	2·04	0·32	10000	11500	—	$1·3 \cdot 10^{-5}$	$1·2 \cdot 10^{-5}$
	Methyläthylketon . .	1·28	0·39	14700	—	13000	$1·9 \cdot 10^{-5}$	$1·7 \cdot 10^{-5}$
6	Benzol	2·32	0·33	10700	13000	—	$1·2 \cdot 10^{-5}$	$1·0 \cdot 10^{-5}$
	Methyläthylketon . .	1·54	0·36	12700	—	15500	$1·5 \cdot 10^{-5}$	$1·2 \cdot 10^{-5}$
7	Benzol	3·20	0·44	18000	18000	—	$1·5 \cdot 10^{-5}$	$1·5 \cdot 10^{-5}$
	Methyläthylketon . .	1·86	0·47	20000	—	18500	$1·7 \cdot 10^{-5}$	$1·6 \cdot 10^{-5}$
8	Tetralin	4·2	0·46	19300	23000	—	$1·3 \cdot 10^{-5}$	—
9	Benzol	4·40	0·52	23300	24000	—	$1·5 \cdot 10^{-5}$	$1·4 \cdot 10^{-5}$
	Methyläthylketon . .	2·50	0·61	29300	—	25000	$1·8 \cdot 10^{-5}$	$1·8 \cdot 10^{-5}$
10	Benzol	5·00	0·50	22000	28000	—	$1·2 \cdot 10^{-5}$	$1·3 \cdot 10^{-5}$
	Methyläthylketon . .	2·48	0·60	28700	—	25000	$1·5 \cdot 10^{-5}$	$1·7 \cdot 10^{-5}$
11	Benzol	8·50	0·89	48000	47000	—	$1·5 \cdot 10^{-5}$	$1·7 \cdot 10^{-5}$
	Methyläthylketon . .	4·16	0·87	46700	—	41500	$1·5 \cdot 10^{-5}$	$1·7 \cdot 10^{-5}$
12	Benzol	22·8	2·55	159000	130000	—	$1·8 \cdot 10^{-5}$	$2·4 \cdot 10^{-5}$
	Butylacetat	13·4	1·98	121000	—	—	$1·4 \cdot 10^{-5}$	$1·8 \cdot 10^{-5}$
	Methyläthylketon . .	10·1	1·89	115000	—	100000	$1·3 \cdot 10^{-5}$	$1·7 \cdot 10^{-5}$
13	Toluol	28·5	2·76	173000	160000	—	$1·6 \cdot 10^{-5}$	—
	„ + 20% Äthanol	18·2	2·57	160000	—	—	$1·5 \cdot 10^{-5}$	—
14	Tetralin[3]	35	3·04[3]	191000	190000	—	$1·5 \cdot 10^{-5}$	—
15	Benzol	44	4·46[3]	286000	250000	—	$1·7 \cdot 10^{-5}$	$2·5 \cdot 10^{-5}$
	Butylacetat	24·5	3·55	225000	—	—	$1·4 \cdot 10^{-5}$	$2·0 \cdot 10^{-5}$
	Methyläthylketon . .	17	3·21	203000	—	170000	$1·2 \cdot 10^{-5}$	$1·8 \cdot 10^{-5}$
16	Tetralin[3]	50	3·71	236000	280000	—	$1·3 \cdot 10^{-5}$	—
17	Tetralin	80	5·6	360000	450000	—	$1·2 \cdot 10^{-5}$	$2·1 \cdot 10^{-5}$
	Methyläthylketon . .	26	6·1	400000	—	260000	$1·3 \cdot 10^{-5}$	$2·3 \cdot 10^{-5}$
							Mittel: $1·5 \cdot 10^{-5}$	

[1]) Durch graphische Extrapolation bestimmt. [2]) Die K_{St}-Werte bei 60° sind hier nicht angeführt, weil sie mit den K_{St}-Werten bei 20° fast übereinstimmen. [3]) Die Werte sind für ein Geschwindigkeitsgefälle 500 berechnet.

Molekulargewicht des gelösten Polystyrols ist. Weiter sind sie in konzentrierten Lösungen erheblicher als in verdünnten[1]). Dieses anormale Verhalten der Lösungen der Eukolloide rührt daher, dass die Fadenmoleküle mit zunehmender Länge immer mehr von der strömenden Flüssigkeit gerichtet werden. Dieser Effekt ist naturgemäss um so stärker, je grösser das Geschwindigkeitsgefälle ist. Durch Untersuchung der Strömungsdoppelbrechung von polymerhomologen Polystyrolen konnte R. Signer[2]) zeigen, dass mit zunehmender Moleküllänge der Einstellwinkel der Polystyrolmoleküle immer mehr von der normalen 45°-Richtung abweicht.

Um diese Abweichungen vom Hagen-Poiseuilleschen Gesetz der Lösungen eines eukolloiden Polystyrols in verschiedenen Lösungsmitteln kennenzulernen, wurde ein Produkt vom Molekulargewicht 450000 in einem guten Lösungsmittel (Tetralin) und in einem schlechten Lösungsmittel (Methyläthylketon) im Ubbelohdeschen Viscosimeter in verschiedenen Konzentrationen und bei verschiedenem Geschwindigkeitsgefälle bei 20° geprüft. Aus den so erhaltenen Resultaten wurden die η_{sp}/c-Werte beim Geschwindigkeitsgefälle 500, 1000 und 2000 nach dem schon früher angegebenen Verfahren[3]) unter Benutzung der Formel von H. Kroepelin[4]) ermittelt. Die Versuche zeigen, dass die Abweichungen vom Hagen-Poiseuilleschen Gesetz in Methyläthylketonlösung weit geringer sind als in gleichkonzentrierter Tetralinlösung. Vergleicht man dagegen äquiviscose Lösungen, so sind in diesen die prozentualen Änderungen der η_{sp}/c-Werte ungefähr gleich; eine 0·0075 gd-mol. Benzollösung zeigt also ungefähr die gleichen Abweichungen vom Hagen-Poiseuilleschen Gesetz wie die äquiviscose 0·1 gd-mol. Methyläthylketonlösung.

Um die Grösse der Abweichung bei verschiedenen Geschwindigkeitsgefällen besser vergleichen zu können, wurden die η_{sp}/c-Werte bei dem Geschwindigkeitsgefälle 500 zu 100 angenommen und darauf die η_{sp}/c-Werte bei dem Geschwindigkeitsgefälle 1000 und 2000 bezogen.

Aus diesen Versuchen ergibt sich, dass die Abweichungen vom Hagen-Poiseuilleschen Gesetz, die die Lösungen von Eukolloiden zeigen, nicht nur durch die Länge der Moleküle bedingt sind, sondern vor allem auch durch die Höhe der Viscosität, die mit der Natur

[1]) Staudinger, H. und Heuer, W., Buch S. 193. [2]) Boehm, G. und Signer, R., Helv. chim. Acta **15** (1931) 1370. [3]) Staudinger, H. und Heuer, W., Buch S. 188. [4]) Kroepelin, H., Ber. dtsch. chem. Ges. **62** (1929) 3056.

Tabelle 24. Abweichungen vom HAGEN-POISEUILLEschen Gesetz eines Polystyrols vom Molekulargewicht 450000 in Tetralin und Methyläthylketon bei 20°.

Grund-molarität	$\frac{\eta_{sp}}{c}$ in Tetralin bei Gf*			$\frac{\eta_{sp}}{c}$ in Methyl-äthylketon bei Gf*			Vergleich der $\frac{\eta_{sp}}{c}$-Werte in Tetralin bei Gf*			in Methyläthyl-keton bei Gf*		
	500	1000	2000	500	1000	2000	500	1000	2000	500	1000	2000
0·0075	91	80	76	—	—	—	100	88	84	—	—	—
0·01	94	85	77	—	29	29	100	90	82	—	—	—
0·025	110	92	80	36·4	34·6	33·6	100	84	73	100	95	92
0·05	138	100	84	49·4	47·0	46·2	100	72	61	100	95	94
0·075	153	117	87	78·2	73·4	67·8	100	76	57	100	94	87
0·1	165	115	92	87·5	80·7	74·5	100	70	56	100	92	85

* Gf = Geschwindigkeitsgefälle.

des Lösungsmittels wechselt; und zwar sind bei schlechten Lösungsmitteln, die niederviscose Lösungen geben und in denen die Fadenmoleküle viel weniger solvatisiert sind, die Abweichungen geringer als in den guten Lösungsmitteln, in denen sie stark solvatisiert sind. Es ergibt sich so eine interessante Parallele zwischen den Versuchen von R. SIGNER und H. GROSS[1]), welche Unterschiede in der Sedimentationsgeschwindigkeit eines eukolloiden Polystyrols in verschiedenen Lösungsmitteln auffanden: dieselbe ist in den guten Lösungsmitteln geringer als in den schlechten[2]).

In einem schlechten Lösungsmittel sind also die Strömungsverhältnisse bei den eukolloiden Polystyrolen normaler als in den guten. Daraus ergibt sich, dass zur Ermittelung der K_{St}-Konstante von eukolloiden Produkten die Viscositätsmessungen in verschiedenen Konzentrationen besser in einem schlechten Lösungsmittel als in einem guten ausgeführt werden. Wenn man mittels der Gleichung (7) die Molekulargewichte von eukolloiden Polystyrolen berechnet, so stimmen diese bei Verwendung der in Methyläthylketon bestimmten K_{St}-Konstanten besser mit denen nach dem Viscositätsgesetz (1) errechneten „Benzol-Molekulargewichten" überein, als unter Benutzung der K_{St}-Konstante in guten Lösungsmitteln, wie Benzol

1) SIGNER, R. und GROSS, H., Helv. chim. Acta **17** (1934) 59. 2) Weitere Aufklärungen über den Lösungszustand der Polystyrole in verschiedenen Lösungsmitteln sind von der Strömungsdoppelbrechung zu erwarten. Vgl. die vorläufigen Versuche von SIGNER, R., Z. physik. Chem. (A) **150** (1930) 257. Weitere Versuche von R. SIGNER werden demnächst publiziert.

oder Tetralin. Die Molekulargewichts-Bestimmungen des Polystyrols nach Gleichung (1) müssen dagegen, wie gesagt, in einem guten Lösungsmittel ausgeführt werden, in denen die Moleküle vollständig solvatisiert sind.

11. Sollösung, Gellösung, Assoziation.

Sollösungen sind solche Lösungen, bei denen der Gesamtwirkungsbereich der Fadenmoleküle kleiner ist, als das zur Verfügung stehende Lösungsvolumen. Man kann dabei nicht das ganze Gebiet der Sollösungen mit einer verdünnten Lösung im Sinne des Viscositätsgesetzes identifizieren, sondern es erfolgen schon in konzentrierten Sollösungen gegenseitige Störungen der Fadenmoleküle, die einen viscositätserhöhenden Effekt ausüben. Diese machen sich um so stärker bemerkbar, je länger die Moleküle sind. Gleiches beobachtet man auch bei den osmotischen Erscheinungen. Nur bei relativ niedermolekularen Verbindungen nimmt in einem grösseren Konzentrationsgebiet der osmotische Druck proportional mit der Konzentration zu; bei höhermolekularen Stoffen steigt er schon in verdünnter Lösung weit stärker als die Konzentration an. Nach Wo. Ostwald[1]) ist zu dem osmotischen Druck ein Quellungsdruck zu addieren. Wo. Ostwald und K. Mündler[2]) haben ferner eine Viscositätsgleichung vorgeschlagen, um den Zusammenhang zwischen Viscosität und Konzentration wiederzugeben, die sich an diese allgemeine Solvatationsgleichung anlehnt. In einer späteren Arbeit soll über die Brauchbarkeit dieser Ostwaldschen Solvatationsgleichung noch berichtet werden. Man kann nämlich die Viscosität einer Lösung eines hochpolymeren Stoffes sich zusammengesetzt denken aus dem η_{sp}/c-Wert und den Störungsfaktoren, die von der Länge der Moleküle abhängen und mit der Konzentration anwachsen. Dass dieser Störungsfaktor bei sehr langen Fadenmolekülen schon im Gebiet der konzentrierten Sollösung auftritt, haben R. Signer und H. Gross[3]) bei der Ultrazentrifugierung von polydispersen Polystyrollösungen feststellen können. Dort zeigt sich, dass auch schon im Gebiet der konzentrierten Sollösung eine Verfilzung der Fadenmoleküle erfolgt.

Die Grenzkonzentration hat somit, wie schon früher ausgeführt[4]), nicht die Bedeutung, dass beim Übergang von Sollösung in Gellösung

---

[1]) Ostwald, Wo., Kolloid-Z. **49** (1929) 60. [2]) Ostwald, Wo. und Mündler, K., Kolloid-Z. **24** (1919) 7. [3]) Signer, R. und Gross, H., Helv. chim. Acta **17** (1934) 726. [4]) Staudinger, H., Buch, S. 134.

die physikalischen Eigenschaften der Lösung sich sprunghaft ändern, sondern die konzentrierte Sollösung geht allmählich in die Gellösung über. Die Grenzkonzentration, also die Konzentration, bei der der Gesamtwirkungsbereich der Moleküle gleich dem Volumen der Lösung ist, hat nur den rechnerischen Wert, dass man bei polymerhomologen Produkten von verschiedenen Molekulargewichten berechnen kann, wie weit eine Lösung verdünnt werden muss, um eine wirklich verdünnte Sollösung zu erhalten. Für eine Reihe von Polystyrolen sind in folgender Tabelle diese Grenzkonzentrationen angegeben.

Tabelle 25. Grenzkonzentration für Lösungen von Polystyrolen verschiedenen Molekulargewichtes.

Durchschnitts-molekular-gewicht	Durchschnitts polymerisations-grad	Wirkungs-bereich eines Moleküls in Å³	Grenzkonzentration, Übergang einer echten Lösung in eine Gellösung in gd-mol	%
600000	6000	$2{\cdot}7 \cdot 10^{9}$	0·004	0·04
190000	1900	$2{\cdot}7 \cdot 10^{8}$	0·012	0·12
28000	280	$5{\cdot}8 \cdot 10^{6}$	0·083	0·87
3000	30	$7{\cdot}9 \cdot 10^{4}$	0·63	6·5

Die Gellösung ist ein für die Hochmolekularen charakteristischer Lösungszustand, der sich bei niedermolekularen Stoffen nicht vorfindet. Im Gebiet der Gellösung sind die Moleküle zwar vollständig gelöst, sie sind also vollständig solvatisiert, nur ist ihre freie Beweglichkeit behindert. Der Gelzustand hat daher nichts mit Lösungszuständen zu tun, in denen die Moleküle assoziiert sind. Es liegen also auch in einer Gellösung zum Unterschied von früher vielfach vertretenen Auffassungen keine Micellen vor. Assoziationen zwischen Molekülen treten nur in hochkonzentrierten Lösungen ein, in denen nicht genügend Lösungsmittel vorhanden ist, um die gelösten Moleküle völlig zu solvatisieren[1]). Da in diesem Fall die gelösten Moleküle nicht mit einer vollständigen Hülle von Lösungsmittelmolekülen umgeben sind, so müssen auch zwischen den unvollständig solvatisierten Molekülen VAN DER WAALSsche Bindungen eintreten. Solche Vereinigungen von gelösten Molekülen durch VAN DER WAALSsche Kräfte in einer Lösung werden, wie früher aus-

[1]) Diese Betrachtungen müssen dabei auf den Lösungszustand rein homöopolarer Stoffe in homöopolaren Lösungsmitteln beschränkt werden. Haben die Moleküle starke Dipolmomente, so können diese natürlich Assoziationen herbeiführen.

geführt[1]), als Assoziationen bezeichnet. Solche Assoziationen bilden sich auch in hochkonzentrierten Lösungen niedermolekularer Stoffe. Es ist nun möglich, bei Polystyrollösungen abzuschätzen, wie konzentriert dieselben sein müssen, damit solche Assoziationen erfolgen. Machen wir die auf Quellungsversuche begründete Annahme[2]), dass pro Grundmolekül Polystyrol etwa zehn Benzolmoleküle durch VAN DER WAALSsche Kräfte gebunden werden, so ist schätzungsweise erst in einer 10%igen, also etwa grundmolaren Polystyrollösung nicht mehr genügend Lösungsmittel vorhanden, um das gelöste Polystyrol völlig zu solvatisieren. Aus der obigen Tabelle 25 ersieht man, dass bei dem hemikolloiden Polystyrol vom Molekulargewicht 3000 die Grenzkonzentration bei einer 6·5%igen Lösung liegt. Bei diesen relativ niedermolekularen Produkten sind also 6·5 bis 10%ige Lösungen Gellösungen, in denen die Moleküle vollständig solvatisiert sind, ohne freie Beweglichkeit zu haben. In diesen Lösungen wie in denen der konzentrierten Sollösung lassen sich die Beziehungen zwischen Viscosität und Konzentration nach der Formel (5) wiedergeben; in diesem Gebiet ergeben sich also übereinstimmende Steigungskonstanten. In höherkonzentrierten, also mehr als 10%igen Lösungen, liegen dagegen Assoziationen neben vollständig solvatisierten Molekülen vor[3]), und in diesem Gebiet ergeben sich keine übereinstimmenden K_{St}-Konstanten.

Bei höhermolekularen Stoffen, bei mesokolloiden und eukolloiden ist das Gebiet des Gelzustandes ein sehr viel grösseres. Bei Eukolloiden existiert schliesslich das Lösungsgebiet, in dem Assoziationen auftreten, überhaupt nicht mehr; denn eine 10%ige Lösung eines eukolloiden Polystyrols vom Molekulargewicht 450000 lässt sich nicht mehr herstellen. Versetzt man ein eukolloides Polystyrol mit der nötigen Menge von Lösungsmittel, um eine 10%ige Lösung zu erhalten, so quillt dasselbe stark auf, aber man erhält keine Lösung, sondern nur eine feste Gallerte. Es ist ausserordentlich interessant, dass ein Lösungszustand, der bei leicht löslichen niedermolekularen Stoffen bald erreicht werden kann, nämlich der Lösungszustand der hochkonzentrierten Lösungen, in dem neben gelösten Molekülen auch Assoziationen vorliegen, bei eukolloiden Stoffen überhaupt nicht mehr herzu-

---

[1]) Vgl. STAUDINGER, H., Buch, S. 13. [2]) Vgl. STAUDINGER, H. und HEUER, W., Ber. dtsch. chem. Ges. **67** (1934) 1164. [3]) Vgl. STAUDINGER, H. und HEUER, W., Ber. dtsch. chem. Ges. **62** (1929) 2933.

stellen ist. Dagegen ist bei niedermolekularen Stoffen das Gebiet der Gellösung unbekannt.

12. Bedeutung der Steigungskonstante.

Ein wesentliches Ergebnis der vorliegenden Arbeit besteht in der Auffindung der K_{St}-Konstante, die für jedes Polystyrol annähernd unabhängig vom Lösungsmittel und der Temperatur den gleichen Wert besitzt, und die auch im Gebiet der konzentrierten Sollösung und Gellösung gültig ist. Der Anstieg der η_{sp}/c-Werte in diesem Lösungsgebiet erfolgt nach der Gleichung[1]:

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = \left[\frac{\eta_{sp}}{c}\right]_{c \to 0} \cdot K^c . \qquad (8); \text{ vgl. auch } (5)$$

Der funktionelle Anstieg der η_{sp}/c-Werte rührt von der gegenseitigen Behinderung der Fadenmoleküle her, die mit zunehmender Konzentration stark anwächst. Weiter ist dieselbe um so grösser, je länger die Moleküle sind. Da nun die K_{St}-Konstante eines Polystyrols unabhängig vom Lösungsmittel und der Temperatur annähernd die gleiche Grösse hat, so ergibt sich daraus der Schluss, dass die gegenseitige Behinderung der Moleküle und damit der Wirkungsbereich der Moleküle bei ein und demselben Polystyrol unabhängig von Lösungsmittel und Temperatur gleich ist. Diese Folgerung führt zu der weiteren Annahme, dass auch die Gestalt eines Polystyrolmoleküls in den verschiedenen Lösungsmitteln die gleiche sein muss und sich auch bei Temperaturerhöhung nicht wesentlich ändert. Wie schon im Abschn. II, 1 ausgeführt, können deshalb die Unterschiede in der spezifischen Viscosität der Benzol- und Methyläthylketonlösungen von Polystyrolen gleichen Molekulargewichtes nicht darauf zurückzuführen sein, dass in dem guten Lösungsmittel, dessen Lösungen hochviscos sind, die Fadenmoleküle eine langgestreckte Gestalt haben, und dass dieselben dagegen in einem schlechten Lösungsmittel etwa eine Mäanderform besitzen. Denn das Ergebnis, dass die Steigungskonstante unabhängig vom Lösungsmittel annähernd dieselbe ist, lässt sich so erklären, dass die Form der Fadenmoleküle und damit auch der Wirkungsbereich und die gegenseitige Störung derselben in verschiedenen Lösungsmitteln gleich ist. Deshalb kommen wir zu der Annahme, dass der Unterschied in der Viscosität eines Polystyrols in einem guten und in einem schlechten Lösungsmittel mit der Verschiedenheit der

[1]) K [der Gleichung (8)] $= 10^{K_{St}}$.

Solvatation der Polystyrolmoleküle durch die verschiedenen Lösungsmittel zusammenhängt; diese Auffassung steht in guter Übereinstimmung mit dem Ergebnis, dass zwischen der Löslichkeit und der Viscosität der Polystyrole in diesen Lösungsmitteln Parallelen bestehen.

So führen auch die Ergebnisse dieser Arbeit zu der Annahme einer starren Form der Moleküle, die allerdings in der letzten Zeit aus theoretischen Gründen vor allem von W. KUHN [1]) bezweifelt wurde. Aber wie an anderer Stelle auseinandergesetzt, basiert die Berechnung von W. KUHN auf falschen Voraussetzungen [2]). Die Annahme einer starren elastischen Gestalt dieser stabförmigen Moleküle in Lösung gründet sich dagegen auf eine grosse Reihe verschiedener Beobachtungen, wie auch auf allgemeine Betrachtungen über den Lösungsvorgang hochmolekularer Stoffe [3]); weiter vor allem auf die Gültigkeit des Viscositätsgesetzes, das bei einer geknäuelten Form der Moleküle [4]) nicht verständlich wäre; weiter auf die SIGNERschen Versuche der Strömungsdoppelbrechung [5]) und endlich noch auf eine Reihe von ganz anderen Untersuchungen, wie die von LANGMUIR [6]) über die Dicke der Oberflächenfilme der Fettsäuren. Hierher gehören auch die kürzlich veröffentlichten Ergebnisse von R. KUHN [7]) und F. GIRAL über einen langen Dipol. Durch die vorstehenden Untersuchungen ist auch zu dieser in der letzten Zeit vielfach umstrittenen Frage ein weiterer Beitrag geliefert, der für die Starrheit der Moleküle spricht.

Bei diesen Untersuchungen hatten wir uns der weitgehenden Unterstützung der Direktion der I. G. Farbenindustrie A.-G. Leverkusen zu erfreuen, der wir auch an dieser Stelle unseren wärmsten Dank aussprechen möchten, ebenso wie den Direktionen der I. G. Farbenindustrie A.-G. Ludwigshafen a. Rh. und Uerdingen (Niederrhein), die uns das Ausgangsmaterial für diese Untersuchungen zur Verfügung gestellt haben.

---

[1]) Vgl. z. B. KUHN, W., Kolloid-Z. **68** (1934) 2. [2]) Vgl. SIGNER, R. und GROSS, H., Helv. chim. Acta **17** (1934) 72, 335. STAUDINGER, H., Ber. dtsch. chem. Ges. **67** (1934) 1254. [3]) STAUDINGER, H., Naturwiss. **22** (1934) 66, 84. [4]) Vgl. STAUDINGER, H., Z. Elektrochem. **40** (1934) 434. [5]) Vgl. SIGNER, R. und GROSS, H., Z. physik. Chem. (A) **165** (1933) 161. [6]) LANGMUIR, I., J. Amer. chem. Soc. **39** (1917) 1848. TRILLAT, J., C. R. Acad. Sci. Paris **180** (1925) 1329, 1838. Vgl. ADAM, N. K., Kolloid-Z. **57** (1931) 125. [7]) Vgl. KUHN, R. und GIRAL, F., Ber. dtsch. chem. Ges. **67** (1934) 1130.

Abhandlungen zur physikalischen Chemie der Stärke und der Brotbereitung[1]).

XXIV. Über die Hemmung, welche das röntgenspektrographische Retrogradieren von Stärkekleister und Stärkelösungen durch Wärme erfährt.

Von

J. R. Katz und A. Weidinger.

(Aus dem Chemischen Institut der Universität Amsterdam.)

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 30. 8. 34.)

Das röntgenographisch gemessene Retrogradieren von Stärkekleister und von Stärkelösungen wird durch Wärme gehemmt, bei Temperaturen von 60° und höher sogar völlig aufgehoben. Es treten hierbei Gleichgewichtszustände auf; die Erscheinungen sind weitgehend reversibel. Es besteht ein Gleichgewichtsintervall (60° bis 20°), in welchem bei Gleichgewicht Überlagerungen von *V*- und von *B*-Spektrum auftreten (in verschiedener relativer Intensität); und zwar ist die relative Intensität des *B*-Spektrums um so grösser, je niedriger die Temperatur ist, bei welcher das Gleichgewicht sich eingestellt hat (Röntgenspektra bestimmt an — nach Einstellen des Gleichgewichtes — alkoholentwässerten Präparaten).

Die anderen Kriterien des Alterns (Durchsichtigkeit, Viscosität, Malzresistenz) gehen — im Falle der Hemmung durch Wärme — mit der Änderung des Röntgenspektrums fast völlig parallel.

Auffälligerweise liegt das Gleichgewichtsintervall des Retrogradierens zwischen nahezu den gleichen Temperaturgrenzen wie beim ersten Grade der Verkleisterung (60° bis 20°) C.

1. Einleitung und Problemstellung.

In der II. Abhandlung dieser Reihe[2]) wurde gezeigt, dass im ersten Grade der Verkleisterung — im frischen Brote — das Retrogradieren ausbleibt, wenn man die Stärke auf 60° bis 70° C hält (und Wasserverlust zu vermeiden weiss). Sowohl die röntgenographischen Änderungen des Retrogradierens (Übergang von *V*- in *B*-Spektrum) wie die physiko-chemischen Änderungen (Abnahme des Quellungsvermögens d. h. Dekantatvolums, und der Menge wasserlöslicher Stärke) bleiben unverändert, wenn das Brot auf 60° bis 70° C gehalten wird. In der XXI. Abhandlung[3]) wurde dieses Ergebnis bestätigt und erweitert. Das Retrogradieren im ersten Grade der

[1]) XXIII. Abhandlung dieser Reihe, Z. physik. Chem. (A) **170** (1934) 430.
[2]) II. Abhandlung, Z. physik. Chem. (A) **150** (1930) 60. [3]) XXI. Abhandlung, Z. physik. Chem. (A) **169** (1934) 339, besonders 345.

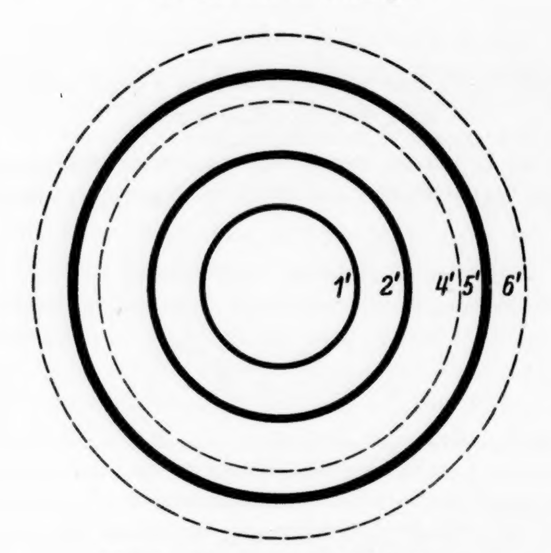


Fig. 1. Schema des *V*-Spektrums.

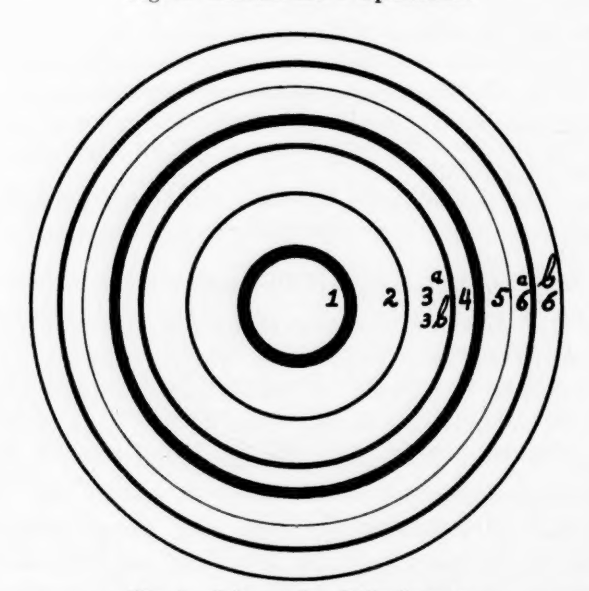


Fig. 2. Schema des *B*-Spektrums.

Intensität der Interferenzen durch Breite schematisiert. Die 5'-Interferenz des *V*-Spektrums liegt erfahrungsgemäss ungefähr an gleicher Stelle wie die 5-Interferenz des *B*-Spektrums. Die relative Intensität der beiden Diagramme lässt sich daher angeben durch Vergleich der 5'-Interferenz (des *V*-Spektrums) mit der 4- oder der 6-Interferenz des *B*-Spektrums (z. B. $4 > 5' > 6a$ oder z. B. $4 = 5'$).

Verkleisterung erweist sich dadurch als ein Prozess, der nur in Folge des Abkühlens auftritt und der deshalb ausbleibt, wenn die Stärke nicht abgekühlt wird; es bestehen Gleichgewichte.

Es fragt sich jetzt, ob eine ähnliche Sachlage beim Retrogradieren im zweiten Grade der Verkleisterung besteht, ob auch dort die röntgenographischen Zeichen der Retrogradation ausbleiben, wenn man die Substanz nicht abkühlt, und nebenbei untersuchen, ob auch einige andere Zeichen der Retrogradation — hier in erster Linie die Änderung der Malzresistenz — ausbleiben. Dieser Frage wird die vorliegende Abhandlung gewidmet sein.

2. Die röntgenographischen Anzeichen der Retrogradation bleiben aus (bzw. deren Auftreten wird gehemmt), wenn das Stärkepräparat warm gehalten wird.

Drei Stärkepräparate wurden untersucht:

a) Stärkekleister (10%) aus Kartoffelstärke, bei 100° C hergestellt.

b) Lösliche Stärke von E. Merck (käufliche) in 10%iger Lösung, bei 100° C gelöst.

c) Lösliche Stärke nach LINTNER (selbst hergestellt aus Kartoffelstärke) in 10%iger Lösung, bei 100° C gelöst.

Die löslichen Stärkepräparate waren aus Kartoffelstärke hergestellt. Für alle solche Warmhaltungsversuche sind Präparate aus Kartoffelstärke zweckmässiger als solche aus Weizenstärke; denn der Kleister aus Kartoffelstärke retrogradiert wesentlich schneller als Kleister aus Weizenstärke[1]). Deswegen wird ein Unterschied zwischen einem warmgehaltenen und einem bei 2° bis 3° C aufbewahrten Muster nach bedeutend kürzerer Zeit evident sein als bei Kleister aus Weizenstärke. Je kürzer aber die Warmhaltungsversuche dauern, um so besser. Denn sekundäre Prozesse (z. B. durch Hydrolyse, oder durch mangelhafte Asepsis) werden um so weniger stören, je kürzer die Warmhaltungsversuche dauern.

Zur Verhinderung von Bakterienentwicklung wurden alle Proben mit Toluol gesättigt gehalten. Alle Muster wurden im Drehthermostaten bei genau konstanter Temperatur aufbewahrt.

Erste Versuchsreihe. Die 10%igen Lösungen wurden 3 Tage lang bei 70° C, bei 45° C und bei 2° C aufbewahrt, dann alkoholent-

---

[1]) Siehe XXII. Abhandlung dieser Reihe, Z. physik. Chem. (A) **170** (1934) 421 und XXIII. Abhandlung, Z. physik. Chem. (A) **170** (1934) 430.

wässert untersucht. Zur Kontrolle der Reversibilität der Erscheinung wurden Teile des bei 2° C retrogradierten Musters 1 Tag lang bei 70° bzw. 45° aufbewahrt und dann alkoholentwässert untersucht. Nebenbei wurden — nur schätzungsweise — Durchsichtigkeit und Viskosität angegeben.

Wir haben, in dieser Weise arbeitend, die folgenden Röntgennegative erhalten:

Tabelle 1. Hemmung des Retrogradierens durch Wärme; Reversibilität des Einflusses des Abkühlens.

	10% Kartoffelkleister	10% lösl. Stärke Merck	10% lösl. Stärke Lintner
Frisch	reines *V*-; durchsichtig, relativ dünnflüssig	reines *V*-; glasklar, dünnflüssig	reines *V*-; glasklar, dünnflüssig
3 Tage bei 70° C	reines *V*-; durchsichtig, relativ dünnflüssig	reines *V*-; glasklar, dünnflüssig	reines *V*-; glasklar, dünnflüssig
3 Tage bei 45° C	leicht retrogr., $4 > 5' > 6a$; etwas weniger durchsichtig u. dünnflüssig	reines *V*-; durchsichtig, dünnflüssig	reines *V*-; durchsichtig, dünnflüssig
3 Tage bei 2° C	fast reines *B*- $5' = 6a$; weiss, feste Konsist.	reines *B*-; weiss, sehr dick	reines *B*-; weiss, sehr dick
3 Tage bei 2° C, dann 1 Tag bei 70° C	reines *V*-; relativ dünnflüssig, etwas weniger durchsichtig	reines *V*-; durchsichtig, dünnflüssig	reines *V*-; durchsichtig, dünnflüssig
3 Tage bei 3° C, dann 1 Tag bei 45° C	leicht retrogr., $4 > 5' > 6a$; etwas weniger durchsichtig u. dünnflüssig	reines *V*-; fast ebenso durchsichtig u. dünnflüssig	reines *V*-; fast ebenso durchsichtig, dünnflüssig

Wie man sieht, verhindert eine Temperatur von 70° bei allen diesen Lösungen die röntgenographische Retrogradation vollständig, ebenso die Abnahme der Durchsichtigkeit; auch eine Temperatur von 45° hat diese Wirkung, liegt aber an der Grenze. Bei 2° aber tritt in den gleichen 3 Tagen eine weitgehende Retrogradation auf. Die Änderung von Röntgenspektrum, von Durchsichtigkeit und von Viskosität gehen dabei gut parallel.

Dass bei dem hemmenden Einfluss der höheren Temperatur Gleichgewichte vorliegen, zeigt die zweite Hälfte der Versuchsreihe: bei 2° aufbewahrte Muster (3 Tage) erhalten beim 1tägigen

Aufbewahren auf 70° bzw. 45° röntgenspektrographisch den nicht retrogradierten Zustand zurück und zwar anscheinend fast ohne irgendwelcher Irreversibilität. In der Durchsichtigkeit und der Viskosität kehren die Muster weitgehend in den nicht retrogradierten Zustand zurück (durch Schätzen bestimmt), im Röntgenspektrum anscheinend ganz.

Zweite Versuchsreihe. In einer zweiten Versuchsreihe wurde die Richtigkeit dieser Ergebnisse nochmals nachgeprüft. Jetzt wurden mehr Temperaturen angewandt, um den Verlauf dieser Wirkung mit der Temperatur verfolgen zu können. Überdies wurde dieses Mal geprüft ob nach 6 Tagen der gleiche Zustand vorliegt wie nach 3 Tagen, was im Falle eines Gleichgewichts tatsächlich der Fall sein müsste. Ferner wurden Teile der bei 70° und 50° warmgehaltenen Lösungen 3 Tage lang bei 2° aufbewahrt um zu untersuchen, ob sie nach dem Warmhalten ihr normales Vermögen zu Retrogradieren behalten hatten. Endlich wurde geprüft, ob die Erscheinung auch nach 6tägigem Retrogradieren bei 2° reversibel ist (nachher 1 Tag Aufbewahren bei 70° oder bei 50°).

Wie wir sehen, ist nach 3 Tagen der Gleichgewichtszustand praktisch erreicht, auch bei niedriger Temperatur. Auch nach 6 Tagen Retrogradieren bei 2° — wo sich ein reines *B*-Spektrum am alkoholentwässerten Präparat ausgebildet hatte — zeigte sich die röntgenspektrographische Erscheinung als fast völlig reversibel (soweit auf 70° oder auf 50° C erhitzt wurde), die Durchsichtigkeit (geschätzt) fast ebenso reversibel. Es zeigte sich weiter, dass die Warmhaltung der Stärkelösung ihr Vermögen zu Retrogradieren nicht in irgendeiner merklichen Weise beeinflusst, denn eine 6 Tage warmgehaltene Lösung retrogradiert in der gleichen Weise wie eine frisch hergestellte.

Es zeigt sich also von Neuem, dass bei der Hemmung des Retrogradierens von Stärkekleister und von Lösungen löslicher Stärke temperaturabhängige Gleichgewichte vorliegen. Bei höherer Temperatur ist der frische Zustand der Gleichgewichtszustand, bei niedriger Temperatur der retrogradierte. Diese Gleichgewichte sind weitgehend reversibel. Abnahme der Durchsichtigkeit und Zunahme der Viskosität gehen mit der Änderung des Röntgenspektrums weitgehend symbat.

Auffällig ist, dass das Temperaturintervall des Gleichgewichts zwischen der frischen und der retrogradierten Modifikation

Tabelle 2.

Hemmung des Retrogradierens durch Wärme als Gleichgewichtsprozess.

	10 % Kartoffelkleister		10 % lösl. Stärke Merck		10 % lösl. Stärke Lintner	
	Nach 3 Tagen	Nach 6 Tagen	Nach 3 Tagen	Nach 6 Tagen	Nach 3 Tagen	Nach 6 Tagen
Bei 70° C	reines *V*-; durchsichtig	reines *V*-; durchsichtig	reines *V*-; glasklar	reines *V*-; glasklar	reines *V*-; glasklar	reines *V*-; glasklar
„ 50° C	*V*- + *B*-; $5' > 4$; etw. trübe	*V*- + *B*-; $5' > 4$; etwas trübe	reines *V*-; durchsichtig	reines *V*-; durchsichtig	reines *V*-; durchsichtig	reines *V*-; durchsichtig
„ 35° C	*V*- + *B*-; $5' > 4$; ziemlich trübe	*V*- + *B*-; $5' = 4$; ziemlich trübe	*V*- + *B*-; $5' = 6a$; trübe	*V*- + *B*-; $5' = 6a$	*V*- + *B*-; $5' = 6a$; trübe	*V*- + *B*-; $5' = 6a$; trübe
„ 20° C	reines *B*-; ganz weiss	reines *B*-; ganz weiss	reines *B*-; ganz weiss	reines *B*-; ganz weiss	fast reines *B*-; 5′ leicht verstärkt; ganz weiss	fast reines *B*-; 5′ leicht verstärkt; ganz weiss
„ 2° C	reines *B*-; ganz weiss	reines *B*-; ganz weiss	reines *B*-; ganz weiss	reines *B*-; ganz weiss	reines *B*-; ganz weiss	reines *B*; ganz weiss

	10 % Kartoffelkleister	10 % lösl. Stärke Merck	10 % lösl. Stärke Lintner
6 Tage bei 70° C, dann 3 Tage bei 2° C	reines *B*-; ganz weiss	reines *B*-; ganz weiss	reines *B*-; ganz weiss
6 Tage bei 50° C, dann 3 Tage bei 2° C	reines *B*-; ganz weiss	reines *B*-; ganz weiss	reines *B* ; ganz weiss
6 Tage bei 2° C, dann noch 1 Tag bei 70° C	reines *V*-; durchsichtig	reines *V*-; durchsichtig	reines *V*-; durchsichtig
6 Tage bei 2° C, dann noch 1 Tag bei 50° C	*B*- + *V*-; 5′ etwas > 4; weniger durchsichtig	reines *V*-; durchsichtig	reines *V*-; durchsichtig

im zweiten Grade der Verkleisterung annähernd das gleiche ist wie im ersten Grade der Verkleisterung (60°—20°)[1]).

3. Einfluss des Warmhaltens auf das Retrogradieren, gemessen durch die Malzresistenz.

Im Jahre 1915 hat der eine von uns ähnliche Versuche über den Einfluss der Wärme auf das Retrogradieren von Stärkekleister und Stärkelösungen ausgeführt, hat aber damals die Malzresistenz als Kriterium des Retrogradierens genommen. Da dieselben damals nur in holländischer Sprache und an wenig zugänglicher Stelle veröffentlicht worden sind[2]), gestatten wir uns die Ergebnisse hier kurz zum Vergleich anzuführen. Gerade ihre Vergleichung mit den vorher beschriebenen röntgenspektrographischen Versuchen führt zu interessanten Gesichtspunkten. Die Warmhaltungsversuche wurden ähnlich wie im vorigen Abschnitt beschrieben ausgeführt, und zwar gleichfalls am 10%igen Stärkekleister, aber an 5%igen Lösungen löslicher Stärke. Sogar die gleichen Muster löslicher Stärke haben für die beiden Versuchsreihen gedient.

10%iger Weizenkleister wurde (mit etwas Toluol als Antiseptikum) 2 Tage lang bei 80° und bei 60° C aufbewahrt (im Drehthermostaten). Die Muster von 80° waren nicht weiß und undurchsichtig geworden und enthielten keine Zunahme von Substanz, welche von Malzdiastase nicht angegriffen wird (wie die bei 0° im Eisschrank aufbewahrten). 2 Tage nach dem Warmhalten waren die letztgenannten Muster weiss und undurchsichtig geworden und enthielten bedeutend mehr malzunangreifbare Substanz.

Ganz ähnliche Ergebnisse haben wir damals bei 5%igen Lösungen von löslicher Stärke erhalten (nach Lintner aus Kartoffelstärke hergestellt, oder von E. Merck bezogen; letztere war nach Angabe der Firma damals nach Zulkowsky hergestellt worden).

Die Menge Amylocoagulose wurde durch Behandeln der Muster mit demselben 10%igen Malzextrakt bei 35° im Thermostaten, Abfiltrieren der unlöslichen Substanz, Trocknen, Wägen der getrockneten

---

[1]) Vgl. XXI. Abhandlung, Z. physik. Chem. (A) **169** (1934) 339, bes. 345, 346.

[2]) Onderzoekingen over het oudbakken worden en verschhouden van brood enz, Diss. Amsterdam, 1917, II. Teil, S. 134; die dort mitgeteilten Tatsachen wurden aus dem damals geführten Laboratoriumsbuch etwas ergänzt. [Siehe auch Versuche von Fouard, E., Moschkoff, A. und Malfitano, G., zitiert nach Neumann, M. P., Brotgetreide und Brot. 3. Aufl. Berlin: Paul Parey 1929, S. 404.)

Filter bestimmt. Die Prozentgehalte wurden auf lufttrockene Substanz berechnet, welche etwa 15% hygroskopisches Wasser enthielt. Gleichzeitig wurden Durchsichtigkeit und Viskosität der Muster schätzungsweise angegeben.

Tabelle 3. Bildung von Amylocoagulose bei der Hemmung des Retrogradierens durch Wärme.

	10% Weizenkleister	5% lösl. Stärke Merck	5% lösl. Stärke Lintner
Frisch	3·89%; durchsichtig, dünnflüssig	1·55%; fast klar, dünnflüssig	2·54%; schwach trübe, dünnflüssig
24 Std. bei 80° C	4·12%; schlechter durchsichtig, dickflüssig	1·49%; fast klar, dünnflüssig	2·63%; schwach trübe, dünnflüssig
24 Std. bei 60° C	4·46%; noch etwas schlechter durchsichtig, fast fest	1·99%; fast klar, weniger dünnflüssig	3·30%; schwach trübe, weniger dünnflüssig
24 Std. bei 0° C	10·71%; undurchsichtig, fest	2·59%; schwer trübe, dickflüssiger	5·63%; schwer trübe, dickflüssig
72 Std. bei 0° C	12·37%; undurchsichtig, fest	3·60%; schwer trübe[1], dickflüssiger	7·51%; schwer trübe, dickflüssig
24 Std. bei 60° C nachher 48 Std. bei 0° C	10·46%; undurchsichtig, fest	3·47%; schwer trübe, dickflüssiger	7·65%; schwer trübe, dickflüssig

Die Reversibilität des Retrogradierens wurde nicht geprüft. Doch besteht gerade auf diesem Gebiete eine ergiebige Erfahrung der französischen Autoren, welche nach der Methode von L. Maquenne das Retrogradieren mittels Malzresistenz verfolgt haben. Diese Erfahrung geht übereinstimmend dahin, dass die Änderung der Malzresistenz sich gut bei 56° verfolgen lässt. Anscheinend werden daher durch Erhitzen auf 56° Stärkekleister und Stärkelösungen nicht wiederum in den frischen Zustand zurückgebracht, während das bei der röntgenspektrographischen Prüfung wohl der Fall ist; vielleicht aber ist hier eine Wirkung des Malzextraktes im Spiel.

Hier ist Vorsicht geboten, bevor wir auf das Bestehen einer Dissoziation der einzelnen Merkmale des Retrogradierns schliessen dürfen, da der strikt vergleichbare Versuch — die bei 0° weiß gewordene Stärkelösung 24 Stunden auf 60° Erhitzen und dann erst bei 35° mit Malzextrakt verdauen — im Jahre 1915 leider nicht ausgeführt worden ist. Spätere Abhandlungen dieser Reihe kommen auf die Frage nach Dissoziationen zwischen den Änderungen des Röntgenspektrogramms und der Malzresistenz beim Retrogradieren zurück.

---

[1]) Die Lösungen von löslicher Stärke Merck (Zulkowskystärke) waren nicht so auffällig dick geworden beim Retrogradieren wie die der Lintnerstärke.

4. Zusammenfassung der Wärmeversuche; Symbasie der einzelnen Zeichen des Retrogradierens beim Warmhalten.

Jedenfalls dürfen wir schliessen, dass durch höhere Temperatur (60° bis 70°) alle Änderungen des Retrogradierens verhindert werden aufzutreten, und dass diese Tatsache Folge eines Gleichgewichts ist.

In dieser Hinsicht besteht weitgehende Symbasie zwischen den einzelnen Änderungen beim Retrogradieren: weiss werden, visköser werden, Änderung des Röntgenspektrums, Änderung der Malzresistenz.

Diese Tatsachen stehen in bester Übereinstimmung mit den Ergebnissen der II. Abhandlung dieser Reihe, nach welcher die zum ersten Grade der Verkleisterung erhitzte Stärke im Brot gleichfalls durch Warmhalten zu retrogradieren verhindert wird; auch dort besteht ein physikalisch-chemisches Gleichgewicht; auch dort verhindert eine Temperatur von 60° bis 70° C das Retrogradieren völlig.

Gleichzeitig möchten wir darauf aufmerksam machen, dass hier eins jener temperaturabhängigen Gleichgewichte in kolloidalem Zustande, bei denen ein Phasenübergang stattfindet, vorliegt, welche — wie der eine von uns gezeigt hat[1]) — viel häufiger als man gewöhnlich annimmt vorkommen. Das Altbackenwerden des Brotes, das Schmelzen von Gelatinegallerten, das Schmelzen von gefrorenem Kautschuk sind weitere Beispiele solcher Gleichgewichte.

Besonders auffällig ist es, dass der Intervall beim zweiten Grade der Verkleisterung zwischen nahezu denselben Grenzen liegt wie beim ersten Grade der Verkleisterung[2]). Dabei würde man — bei dem grossen Unterschiede des Wassergehalts — viel eher eine Diskrepanz erwartet haben.

---

[1]) Zusammenfassend in: J. R. Katz, Die Röntgenspektrographie als Untersuchungsmethode bei hochmolekularen Substanzen, bei Kolloiden und bei tierischen und pflanzlichen Geweben. Berlin und Wien, Urban & Schwarzenberg, 1934, im IV. Abschnitt (siehe bes. Kapitel 18) und im 12. Kapitel, Abschn. e.

[2]) XXI. Abhandlung sieser Reihe, Z. physik. Chem. (A) **169** (1934) 345.

Zur Elektrochemie des Magnesiums.

(Zweite Mitteilung[1]).)

Von

Sven Bodforss und Harald Kajmer.

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 15. 10. 34.)

Das elektrolytische Potential von Magnesium in Pufferlösungen wird an verschiedenen, möglichst reinen *Mg*-Präparaten, untersucht. Die früher gefundenen Effekte: p_H-Effekt, Anioneneffekt und Bewegungseffekt werden in verschiedener Stärke wiedergefunden. Die Potentialänderungen bei Zusatz von Fluorid, Ammoniumsalzen und Brenzcatechin werden gemessen. Die Auflösungsgeschwindigkeit von Magnesium in Pufferlösungen wird untersucht. Die kinetischen Resultate sind in Übereinstimmung mit den Befunden von Kilpatrik und Rushton, dessen Versuche kritisch besprochen werden.

Das Magnesium bietet in elektrochemischer Beziehung gegenüber wässeriger Lösungen viele Eigentümlichkeiten, die einer besonderen Nachprüfung bedürfen.

A. Von einer etwa neutralen Lösung ausgehend negativiert sich das Metallpotential mit steigender Wasserstoffionenkonzentration, erreicht ein Maximum und fällt dann wieder ab (p_H-Effekt).

B. Die Potentialkurven fallen in Pufferlösungen von verschiedenen Säuren nicht zusammen (Anioneneffekt).

C. Bei Bewegung der Elektroden negativieren sich die Potentiale längs des steigenden Kurvenastes, werden aber edler jenseits des Maximums (Bewegungseffekt).

Da die Potentiale, wie früher hervorgehoben worden ist, wenig gut definiert sind, indem die Werte von einer Elektrode zur anderen sehr verschieden sein können, war unsere erste Aufgabe diesen Abweichungen nachzugehen, um festzustellen, in welchem Masse die genannten drei Effekte von der Reinheit und strukturellen Beschaffenheit der Elektroden abhängen könnten. Die käuflichen Magnesiumpräparate sind nicht ganz rein, sie sind aber gewöhnlich so gut, dass es zwecklos erschien. bessere Präparate im Laboratorium aus reinen Salzen darzustellen. Wir haben statt dessen eine Menge Handelspräparate analysiert und auf diesem Wege versucht, einen etwaigen

---

[1]) Bodforss, Z. physik. Chem. (A) **153** (1931) 83.

Zusammenhang zwischen Fremdstoffen und Potentialen zu finden. Der I. G. Farbenindustrie verdanken wir ein besonders reines Magnesium, das von KAUFMANN und SIEDLER durch Sublimation hergestellt ist[1]). Ausserdem haben wir durch Vakuumsublimation von möglichst reinem Metall einige Präparate selbst hergestellt. Die Präparate sind auf Eisen und Aluminium analysiert worden. Das Eisen ist colorimetrisch, Aluminium mit 8-Oxychinolin bestimmt. Kontrollanalysen haben ergeben, dass diese Substanzen auf diese Weise sich genügend gut bestimmen lassen.

Ein eindeutiger Zusammenhang zwischen Fremdstoffen und Potential ist nicht aufzudecken. In grossen Zügen scheint es zwar, als ob das Metall mit steigender Reinheit unedler wird (was vom Standpunkte der Lokalelemententheorie wohl auch zu erwarten wäre), aber es sind sehr viele Ausnahmen gefunden. Es kommt offenbar ein anderes Moment hinzu, nämlich die verschiedene Kristallstruktur der Präparate, die Verschiedenheit in den Potentialen hervorruft. Dieser Unterschied in der Struktur kann an geätzten Oberflächen mikroskopisch beobachtet, kann aber auch sehr deutlich an DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen nachgewiesen werden. Ein Magnesiumstückchen in einer Pufferlösung steht unter dauernder Gasentwicklung, das Metall löst sich langsam auf. Es werden zuerst besonders die Ecken und Kanten der Kristalle angegriffen. Dadurch entstehen unabhängig von Verunreinigungen durch Fremdstoffe „mechanische Lokalelemente", die wohl zum grossen Teil für die zeitliche Änderung des Potentials verantwortlich sind, und welche auch die wesentlichste Ursache für das verschiedene Benehmen der Präparate sein dürften.

Die an den verschiedenen Präparaten (der Unterschied mag von *Fe*- und *Al*-Gehalt oder von Kristallstruktur herrühren) gemachten Beobachtungen zeigen, dass die obengenannten drei Effekte immer vorhanden sind, obgleich die Absolutwerte der Potentiale ziemlich verschieden sein können.

Zur Demonstration des p_H-Effektes sind in Fig. 1 die Mittelwerte von drei Versuchen angeführt. Der Elektrolyt ist 0·1 norm. $MgSO_4$, 0·1 norm. *Na*-Acetat, *x* norm. Essigsäure. Die drei Elektroden sind *A* ein vakuumsublimiertes Metall von der Fabrik Aluminum Limited, Montreal, *K* ein Kahlbaumpräparat und *I* ein Metall von KAUFMANN und SIEDLER. Die Ordinate bedeutet die *Mg*-Potentiale gegen die 1 norm. Wasserstoffelektrode und die Abszisse das Wasserstoff-

[1]) KAUFMANN und SIEDLER, Z. Elektrochem. **37** (1931) 492.

potential ε_h der Pufferlösungen. Die Elektroden rotieren während des Versuches mit 750 Umdrehungen pro Minute. Angeführt sind die Potentiale 10 Minuten nach Anfang des Versuches.

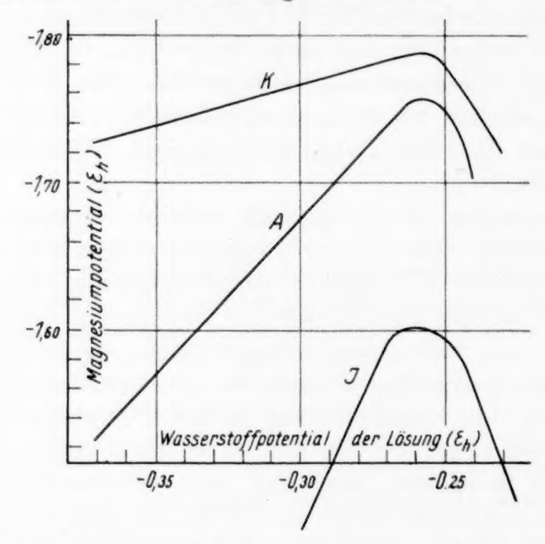


Fig. 1. Potentiale von Magnesiumelektroden verschiedener Herkunft in Acetatpuffer (0·1 norm. $MgSO_4$, 0·1 norm. $NaAc$, 0·05 norm. HAc). K-Präparat Kahlbaum, A-Präparat Aluminium Limited, Montreal, J-Präparat Kaufmann & Siedler.

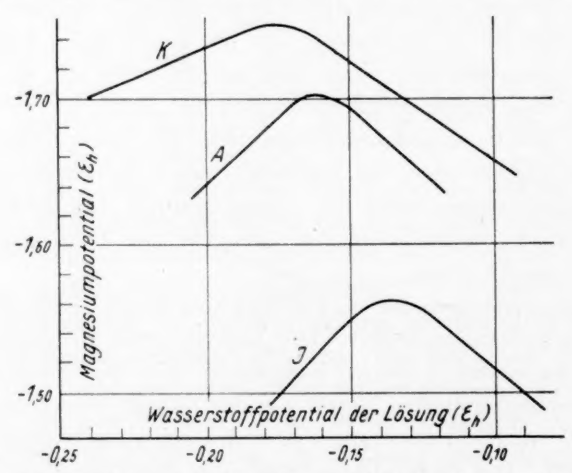


Fig. 2. Potentiale von Magnesiumelektroden verschiedener Herkunft in Oxalatpuffer (0·1 norm. $MgSO_4$, 0·1 norm. $NaAc$, x norm. HAc). K-Präparat Kahlbaum, A-Präparat Aluminium Limited Montreal, J-Präparat Kaufmann & Siedler.

Es ergibt sich, dass die Potentialkurven qualitativ denselben Verlauf zeigen. Die Neigung des aufsteigenden Kurvenastes und das *Mg*-Potential im Maximum sind verschieden. In diesem Beispiel fallen sämtliche Maxima auf dasselbe p_H. Wie Fig. 2 zeigt, wo dieselben Elektroden in Oxalatpuffer untersucht sind, kann auch eine p_H-Verschiebung der Maxima eintreten.

Zur Demonstration des Bewegungseffektes sind in Fig. 3 einige Versuche zusammengestellt. Elektrolyt: 0·1 norm. $MgSO_4$, 0·1 norm. *Na*-Acetat, *x* norm. Essigsäure, Elektrode Kahlbaum. Die Bewegung verursacht etwa eine Parallelverschiebung der Potentialkurve, eine Verschiebung, die bei verschiedenen Elektrodenmaterialien qualitativ immer in derselben Richtung geht. Dieser Bewegungseffekt ist offenbar ein Resultat der Reaktion des Metalls mit der Lösung. Die Säure an der Oberfläche des Metalls wird verbraucht, und die Bewegung befördert das Hinzudiffundieren von neuen Wasserstoffionen. Die Potentiale bei Bewegung entsprechen also besser der Zusammensetzung der äusseren Lösung als die in der Ruhe gewonnenen Werte.

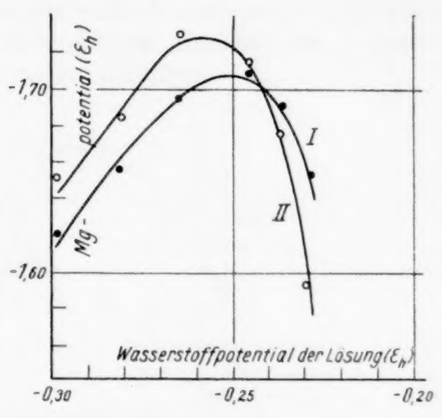


Fig. 3.
Einfluss der Bewegung auf das Magnesiumpotential in Acetatpuffer (0·1 norm. $MgSO_4$, 0·1 norm. *NaAc*, *x* norm. *HAc*). *I* Ruhe, *II* Rotation (Maximaleffekt der Bewegung).

Anioneneffekt. Dieser ist früher an einigen beliebig gewählten Säuren nachgewiesen (Essigsäure, Weinsäure und Citronensäure). Um die Erscheinung etwas näher zu studieren, haben wir jetzt Pufferlösungen von Säuren von zwei homologen Reihen untersucht, nämlich der Ameisensäure- und der Oxalsäurereihe. Die Lösungen enthalten wie gewöhnlich 0·1 norm. $MgSO_4$, 0·1 norm. *Na*-Salz, *x* norm. Säure. Sämtliche Versuche sind, um möglichst vergleichbar zu sein, mit derselben *Mg*-Elektrode ausgeführt. Die Resultate, die in Fig. 4 (Ameisensäurereihe) und Fig. 5 (Oxalsäurereihe) zusammengestellt sind, beziehen sich auf rotierende Elektroden. Die Kurven liegen zweifelsohne in einer gewissen Reihenfolge. Aus Fig. 4 kann man für die Reihen-

folge der aufsteigenden Äste die Ordnungsfolge (von rechts nach links) Ameisen-, Essig-, Butter- und Propionsäure herauslesen. Doch sind wohl die gegenseitigen Plätze der zwei letztgenannten Säuren nicht ganz sicher; die Versuchsfehler sind zu gross.

Diese Reihenfolge der Säuren kann einen BRÖNSTED-Effekt andeuten, d. h. die Reaktivität der Säuren geht parallel mit ihrer Stärke (siehe weiter unten). Da das Potential eines inaktiven[1]) Metalles Lösungen gegenüber von dem Bau der elektrostatischen Doppelschicht abhängig sein muss und diese von der Adsorptionsfähigkeit der gelösten Stoffe bestimmt ist, kann die beobachtete Reihenfolge mög-

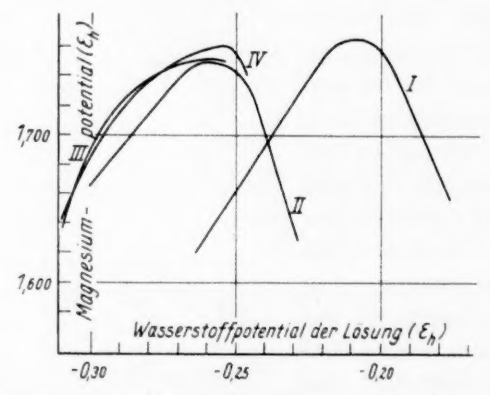


Fig. 4. Magnesiumpotential in Pufferlösungen von der Ameisensäurereihe. Zusammensetzung der Lösungen: 0·1 norm. $MgSO_4$, 0·1 norm. $NaAc$, x norm. HAc. *I* Ameisensäure, *II* Essigsäure, *III* Propionsäure, *IV* *n*-Buttersäure.

licherweise durch die TRAUBEsche Regel gedeutet werden, laut welcher die Adsorption organischer Stoffe in Wasser stark in den homologen Reihen zunimmt.

Für die Oxalsäurereihe (Fig. 5) scheint dasselbe zu gelten: die aufsteigenden Kurvenäste verschieben sich in der Reihenfolge Oxal-, Malon-, Bernstein- und Adipinsäure gegen Werte von grösserem p_H (grösseren Wasserstoffpotentiale). Dieselbe Reihenfolge ist mit verschiedenem Elektrodenmaterial mehr oder weniger deutlich erhalten worden.

---

[1]) Da das *Mg* offenbar auf *Mg*-Ionen nicht konzentrationsrichtig anspricht, kann man möglicherweise das Metall zu dieser Klasse rechnen. Vgl. BODFORSS, Z. physik. Chem. (A) **160** (1932) 154.

Wir haben weiter die Wirkung verschiedener Zusätze zu den Pufferlösungen auf das *Mg*-Potential untersucht.

1. Ammoniumsalze. Da die früheren entsprechenden Versuche von dem einen von uns (loc. cit.) mit fast neutralen oder wenig angesäuerten *Mg*-Lösungen gemacht sind, wodurch das p_H nicht gut festgelegt war, haben wir die Versuche in Pufferlösungen wiederholt (Acetat- und Citratlösungen). Es konnte der alte Befund bestätigt werden: Zusatz von Ammoniumsulfat verursacht zuerst eine Negativierung des Potentials, das dann für noch grössere Ammoniumsalzmengen wieder edler wird. Die Grösse des Effektes war hier ebenfalls vom Material der Elektroden abhängig.

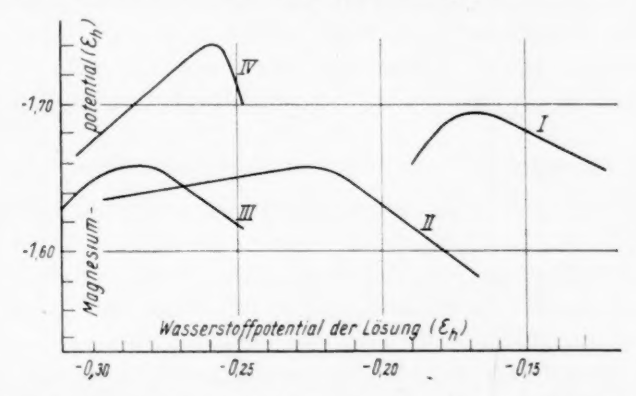


Fig. 5. Magnesiumpotential in Pufferlösungen von der Oxalsäurereihe. Zusammensetzung der Lösungen: 0·1 norm. $MgSO_4$, 0·1 norm. *NaAc*, *x* norm. *HAc*. *I* Oxalsäure, *II* Malonsäure, *III* Bernsteinsäure, *IV* Adipinsäure.

2. Fluoride. Während ein Zusatz von grösseren Fluoridmengen wegen Abscheidung von MgF_2 an der Elektrodenoberfläche diese mechanisch passiviert und ziemlich edle Potentiale hervorruft, ergibt sich, dass die Zugabe von ganz kleinen Mengen Fluorsalzen zu einer Pufferlösung eine eingetauchte Elektrode zuerst erheblich negativiert.

Elektrolyt	0·1 norm. $MgSO_4$		0·1 norm. *Na*-Citrat		0·05 norm. Citronensäure		Rotation
ε_c	2·066	2·085	2·179	2·226	2·246	2·257	2·262
Äquiv. $NaF \cdot 10^{-3}$ . .	0	1·96	9·10	16·7	23·1	28·6	33·4

Der letzte Wert ist das unedelste Potential, das wir bei Magnesium beobachtet haben. Da die Pufferlösung reich an *Mg*-Salz ist, können

diese kleinen Zusätze von Fluorid die Konzentration der 2-wertigen *Mg*-Ionen kaum beeinflussen. Die Erklärung muss irgendwo anders gesucht werden. Nach den bisher gemachten Versuchen zu urteilen, ist die Negativierung des Potentials proportional dem Logarithmus der Fluoridionenkonzentration. Eine ähnliche Beziehung ist früher für die Ammoniumsalzwirkung gefunden und nach unseren Versuchen scheint dieselbe Gesetzmässigkeit auch für den Zusatz von Brenzcatechin zu gelten. Wir können schreiben

$$-\Delta E = k \log [M],$$

wo $[M]$ die Konzentration in Milliäquiv. von Natriumfluorid (2 bis 33), Ammoniumsalz (10 bis 170) oder Brenzcatechin (1 bis 200) ist.

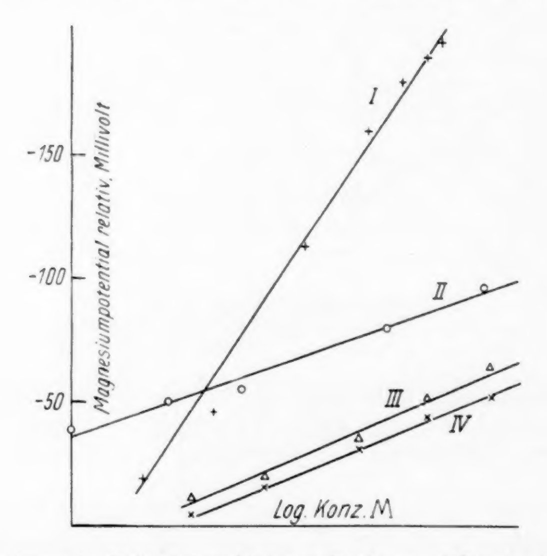


Fig. 6. Magnesiumpotential bei verschiedenen Zusätzen. *I* Citratpuffer mit Fluorid (Rotation). *II* Citratpuffer mit Brenzcatechin (Ruhe). *III* Acetatpuffer mit Ammoniumsulfat (Rotation). *IV* Citratpuffer mit Ammoniumsulfat (Rotation).

Diese Beziehung bietet eine formelle Stütze für die Annahme, dass das Potential von der Gegenwart subvalenter *Mg*-Ionen bestimmt ist, deren aktuelle Konzentration von den genannten Stoffen bestimmt wird. Bewiesen ist die Sache damit allerdings nicht. Fig. 6 stellt einige solche Messungen dar. Die Abszisse bedeutet die Logarithmen der Konzentrationen in für die verschiedenen Kurven verschiedenen Massstäben.

Temperaturkoeffizient. Da das anormale Verhalten des Magnesiums zum Teil vielleicht auf die Bildung von Deckschichten zurückgeführt werden könnte, haben wir die Ketten

Mg | Pufferlösung | 1 norm. Kalomelelektrode

bei verschiedenen Temperaturen (0° bis 50°) gemessen, da es möglich sein könnte, dass die Deckschichten bei höheren Temperaturen verschwänden, wodurch der Temperaturkoeffizient sich diskontinuierlich ändern sollte. Das scheint indessen nicht der Fall zu sein. Das Potential der Kette ändert sich sehr regelmässig und reversibel mit der Temperatur. Der mittlere Koeffizient ergibt sich aus sehr vielen Messungen mit verschiedenen *Mg*-Elektroden zu 1·4 bis 1·7 mVolt pro Grad für Rotation. Dieser Wert, durchschnittlich 1·5 mVolt, ist zwar ziemlich hoch aber doch nicht abnorm. Ketten mit numerisch grösseren Temperaturkoeffizienten sind bekannt, obgleich sie selten sind[1].

Auflösungsgeschwindigkeit von Magnesium.

Bei von obengenannten Potentialmessungen löst sich das Metall immer, wenn auch langsam, unter Gasentwicklung auf. Man beobachtet qualitativ, wie die Lösungen verschieden starke Gasentwicklung hervorrufen. Um die Sache näher zu studieren, wurde eine lange Serie von Versuchen gemacht, um diese Geschwindigkeit zu messen. In einer Flasche mit Pufferlösung wurden immer gleichgrosse Zylinder von Magnesium eingehängt, während die Flüssigkeit kräftig durchgerührt wurde. Die entwickelte Wasserstoffmenge wurde gemessen. — Nach Abschluss dieser Versuche sind zwei Untersuchungen über dasselbe Problem erschienen[2], wodurch unsere Versuche zum grossen Teil überholt worden sind. Wir wollen jedoch noch folgendes hervorheben. Innerhalb der Genauigkeit, die wir haben erlangen können, gilt:

1. Die Auflösungsgeschwindigkeit ist genau proportional der Zeit (die Lösung ist so gross, dass ihre Zusammensetzung kaum geändert wird).

2. Die Geschwindigkeit ist für jeden Puffer proportional dem Gehalt an Säure, aber

3. fast unabhängig von dem Verhältnis Säure/Salz. Das letzte haben wir nur bei Essigsäure-Acetat geprüft.

---

[1]) Vgl. Schreiner, Seljesaeter, Z. anorg. allg. Chem. **137** (1924) 389.

[2]) Kilpatrick, Rushton, J. physic. Chem. **34** (1930) 2180; **38** (1934) 269.

4. Die Geschwindigkeit wächst in der Reihe: Citronensäure (Salz $C_6H_5O_7HNa_2$), Malonsäure (Salz $C_3H_2O_4HNa$), Bernsteinsäure (Salz $C_4H_5O_4Na$), Essigsäure, Ameisensäure und ist ziemlich proportional der durch den statistischen Faktor korrigierten Dissoziationskonstanten der fraglichen Säuren (Versuche mit Oxalsäure fallen ganz aus der Reihe).

Diese Beziehungen stimmen also ziemlich gut mit den Ergebnissen von KILPATRICK und RUSHTON. Nach diesen Forschern sollen wir es bei der Auflösung von Magnesium in Säuren mit einer Art Säure—Base-Katalyse nach BRÖNSTED zu tun haben, wo die Auflösung hauptsächlich durch die Wirkung der Säuremoleküle bewirkt wird und quantitativ durch ihre Säurekonstante wiedergegeben werden kann. Viele von ihren Resultaten sind sehr bestechend, sie liegen unzweifelhaft in der erwähnten Richtung und bieten einen neuen Gesichtspunkt[1]) für die Beurteilung der Metallauflösung im allgemeinen, für welche die Theorie der Lokalelemente etwas zu einseitig verwendet worden ist.

Bei der quantitativen Auswertung dieser Versuche muss man jedoch vorsichtig sein. Das Metall darf keine sekundäre Wirkung auf die Säuren ausüben. Deshalb sind die von KILPATRICK und RUSHTON gemachten Versuche mit Mono- und Dichloressigsäure nicht mit den der übrigen Säuren vergleichbar, weil jene in wässeriger Lösung von Magnesium kräftig zu Essigsäure reduziert werden[2]).

Ferner geht bei dem Versuch, Magnesium in Lösung, und da die organischen Magnesiumsalze manchmal stark komplex sind[3]), so ändert sich die Lösung nicht nur in bezug auf ihre Konzentration, sondern auch auf ihre Zusammensetzung.

---

1) Vgl. BRÖNSTED, KANE, J. Amer. chem. Soc. **53** (1931) 3624. 2) Ein solcher Sekundäreffekt erklärt vielleicht auch, warum unsere erwähnten Versuche mit Oxalsäure aus der Reihe fallen. Oxalsäure wird von Magnesium, wenn auch nicht sehr schnell, zu Glyoxylsäure reduziert (BENEDICT, Zbl. **1909**, I, 1645). 3) Über einige vorläufige Messungen vgl. BODFORSS, Z. physik. Chem. (A) **153** (1931) 95.

Lund, Anorganisch-chemisches Laboratorium der Universität.

Zur Theorie der Koagulation.

Von

N. Fuchs.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 15. 10. 34.)

Die Grundgleichung der SMOLUCHOWSKIschen Theorie der „schnellen Koagulation“ wird nach der Methode von KOLMOGOROFF abgeleitet und die von SMOLUCHOWSKI ungenügend begründete Randbedingung diskutiert. Es erweist sich, dass die neulich gegen die prinzipielle Gültigkeit der SMOLUCHOWSKIschen Theorie erhobenen Einwendungen hinfällig sind, dass aber in diese Theorie eine wichtige Korrektion eingeführt werden muss, deren Betrag von dem Wert des Verhältnisses λ/a abhängt, wo a den Teilchenradius, λ die „mittlere Weglänge des Teilchens in einer bestimmten Richtung“ bedeutet. Bei kolloidalen Lösungen hat zwar diese Korrektion einen verschwindenden Wert, bei Aërosolen darf sie aber keinesfalls vernachlässigt werden. Dagegen muss die Theorie der „langsamen Koagulation“ vollständig umgestaltet werden. Die Koagulationsgeschwindigkeit, die von SMOLUCHOWSKI einfach proportional der „Effektivität“ α der elementaren Zusammenstösse gesetzt worden ist, hängt tatsächlich um so weniger von α ab, je kleiner λ/a ist. Bei der theoretischen Deutuug der Versuchsergebnisse über die Stabilisierung disperser Systeme müsste dieser Umstand unbedingt berücksichtigt werden.

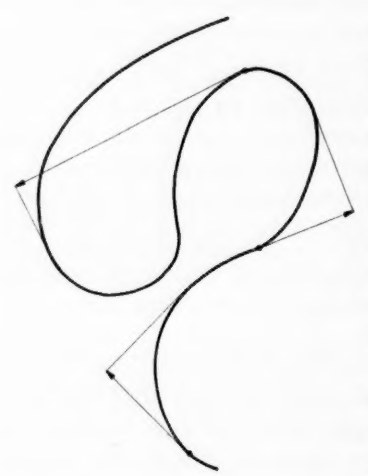
Bekanntlich zerfällt die SMOLUCHOWSKIsche Koagulationstheorie[1]) in zwei Teile. Im ersten wird die Koagulationsgeschwindigkeit gleichgrosser kugelförmiger Teilchen unter der vereinfachenden Annahme bestimmt, dass die Grösse der Teilchen konstant bleibt. Im zweiten Teil werden die durch die ungleichmässige Vergrösserung der Teilchen bei der Koagulation bedingten Komplikationen berücksichtigt, was wegen der mathematischen Schwierigkeiten nur annähernd erreicht werden kann. Dagegen galt der erste Teil der Theorie bis heute als vollkommen streng.

Es ist aber leicht einzusehen, dass das nur im Falle eines flüssigen Mediums, d. h. bei der Koagulation von kolloidalen Lösungen richtig ist; und gerade für diesen Fall hat SMOLUCHOWSKI seine Theorie aufgestellt. Bei einem gasförmigen Medium, d. h. bei der Koagulation von Rauchen und Nebeln, muss dagegen in diese Theorie, wie unten gezeigt wird, eine wichtige Korrektion eingeführt werden, die um so grösser ist, je kleiner die koagulierenden Teilchen sind. Diese Kor-

[1]) v. SMOLUCHOWSKI, M., Physik. Z. **17** (1916) 557, 585. Z. physik. Chem. **92** (1917) 129.

rektion hat übrigens nichts mit der Bemerkung von PATTERSON und WHYTLAW-GRAY[1]) zu tun, dass bei der Berechnung des in der Koagulationsgleichung enthaltenden Diffusionskoeffizienten der Rauchteilchen die CUNNINGHAMsche Widerstandsformel anstatt der STOKESschen anzuwenden ist. Die CUNNINGHAMsche Korrektion muss nämlich eingeführt werden, falls die Teilchengrösse mit der mittleren freien Weglänge der umgebenden Gasmolekeln vergleichbar ist. Die Korrektion dagegen, von der hier die Rede ist, wird notwendig, wenn die ,,mittlere Weglänge der Teilchen in einer bestimmten Richtung“, λ, einen Wert besitzt, welcher mit der Teilchengrösse vergleichbar ist.

Wir wollen die Bedeutung von λ erläutern. Infolge der ungeheueren Masse eines BROWNschen Teilchens im Vergleich zur Masse der Gasmolekeln, wird der Impuls des Teilchens durch jeden Zusammenstoss mit den anprallenden Gasmolekeln sehr wenig verändert, und es sind äusserst viele solche Stösse nötig, um die Bewegungsrichtung des Teilchens merklich abzuändern.


Fig. 1.

Wir bezeichnen mit λ die mittlere Strecke, welche von der Projektion des Teilchens auf die Tangente in einem beliebigen Punkt der Teilchenbahn, von diesem Punkte ausgehend bis zum nächsten Umkehrpunkt der Projektion zurückgelegt wird (siehe Fig. 1). Offenbar entspricht λ der mittleren freien Weglänge der Gasmolekeln unter Berücksichtigung der Geschwindigkeitspersistenz und stellt somit die ,,mittlere Schrittlänge des RAYLEIGHschen vollkommen betrunkenen Menschen“ dar.

Den Wert von λ kann man am einfachsten mit Hilfe des bekannten MEYERschen Ausdruckes für den Diffusionskoeffizienten bestimmen:

$$D = \lambda u / 3,$$

wo u die mittlere Geschwindigkeit des Teilchens bedeutet, die ungefähr gleich $\sqrt{3kT/m}$ ist (m Masse des Teilchens).

[1]) NONHEBEL, COLVIN, PATTERSON und WHYTLAW-GRAY, Proc. Roy. Soc. London (A) **116** (1927) 540.

Setzen wir hierin $m = 4\pi a^3 \gamma/3$ (a Radius des Teilchens, γ seine Dichte), ersetzen D durch $k\,T\,B$ (B Beweglichkeit des Teilchens) und nehmen für B den MILLIKANschen Ausdruck[1]) an:

$$B = [1 + \Delta(0{\cdot}864 + 0{\cdot}29\, e^{-1{\cdot}25\, a/\Delta})/a]/6\pi\eta a,$$

wo mit η der Zähigkeitskoeffizient des Gases, mit Δ die mittlere freie Weglänge der Gasmolekeln bezeichnet wird, so erhalten wir[2]):

$$\lambda = \sqrt{\pi k T a \gamma}\,[1 + \Delta(0{\cdot}864 + 0{\cdot}29\, e^{-1{\cdot}25\, a/\Delta})/a]/3\pi\eta.$$

Durch Einsetzen von $T = 290°$, $\eta = 0{\cdot}00018$, $\Delta = 10^{-5}$ cm (Luft bei Zimmertemperatur und Atmosphärendruck) ergibt sich:

für $a = 10^{-4}$ cm, $\lambda = 2{\cdot}3 \cdot 10^{-6} \sqrt{\gamma}$ cm,
für $a = 10^{-5}$ cm, $\lambda = 1{\cdot}3 \cdot 10^{-6} \sqrt{\gamma}$ cm,
für $a = 10^{-6}$ cm, $\lambda = 2{\cdot}5 \cdot 10^{-6} \sqrt{\gamma}$ cm.

Somit erreicht das Verhältnis λ/a schon in verhältnismässig groben Aerosolen mit $a = 1\,\mu$ einige Hundertstel und wächst schnell mit der abnehmenden Teilchengrösse an. Anders liegt die Sache bei den kolloidalen Lösungen. Für wässerige Lösungen ergibt sich z. B. ($\eta = 0{\cdot}01$):

für $a = 10^{-4}$ cm, $\lambda = 3{\cdot}8 \cdot 10^{-8} \sqrt{\gamma}$ cm,
für $a = 10^{-7}$ cm, $\lambda = 1{\cdot}2 \cdot 10^{-9} \sqrt{\gamma}$ cm.

Somit besitzt λ/a selbst in hochdispersen kolloidalen Lösungen einen sehr geringen Wert.

Die Analogie zwischen den Vorgängen der Diffusion und der Wärmeleitung in Gasen legt die Vermutung nahe, dass als Gegenstück zu der bekannten Erscheinung des Temperatursprunges an einer leitenden Wand — an einer absorbierenden Wand ein Konzentrationssprung vorhanden sein muss. Genauer ausgedrückt, gilt die FICKsche Differentialgleichung in einer an der Wand liegenden Schicht von der Dicke λ nicht mehr. Einen merkbaren Effekt kann dieser Umstand natürlich nur in dem Falle hervorbringen, dass λ mit den Dimensionen des Diffusionsraumes oder mit dem Krümmungsradius der absorbierenden Wand, d. h. im Falle der Koagulation, mit dem Radius der Teilchen vergleichbar ist.

Um diese Behauptungen klarzumachen und gleichzeitig gewisse gegen die prinzipielle Zulässigkeit der SMOLUCHOWSKIschen Theorie

---

[1]) MILLIKAN, R. A., Physic. Rev. **21** (1923) 217; **22** (1923) 1. [2]) Zu demselben Ausdruck kommt W. R. HARPER [Trans. Faraday Soc. **30** (1934) 636] mit Hilfe einer etwas abgeänderten Überlegung von SMOLUCHOWSKI [Ann. Physik **21** (1906) 456].

erhobenen Einwendungen zu widerlegen, wollen wir hier eine Ableitung der Grundgleichung dieser Theorie anführen, welche einen speziellen Fall der allgemeinen Methode darstellt, die von KOLMOGOROFF[1]) für die Behandlung einiger Probleme der BROWNschen Bewegung vorgeschlagen worden ist.

Bekanntlich besteht die von SMOLUCHOWSKI selbst angewandte Methode darin, dass zuerst ein gewisses Teilchen als unbewegliche „absorbierende Sphäre" mit dem Radius $2a$ angesehen wird, die alle anderen — als punktförmig betrachteten — Teilchen bei ihrem Anprall an diese Sphäre vernichtet, und es wird die Wahrscheinlichkeit des Auffindens eines Teilchens in einem bestimmten Elementarvolumen des Raumes, d. h. die mittlere Konzentration der Teilchen, zu einem bestimmten Zeitpunkt gesucht. Auf der Oberfläche der absorbierenden Sphäre hat diese Wahrscheinlichkeit den Wert Null. Es bildet sich um die Sphäre ein Konzentrations- (oder Wahrscheinlichkeits-) Gradient, durch welchen die Koagulationsgeschwindigkeit bestimmt wird. Gegen diese Ableitung macht nun W. R. HARPER die nicht ganz klare Einwendung[2]), „dass, obwohl am Anfang des Prozesses noch kein Konzentrationsgradient vorhanden ist, die Koagulation ungeachtet dessen stattfindet, und dass die Koagulationsgeschwindigkeit nicht durch die Grösse des Konzentrationsgradienten, sondern durch die Bewegung der Teilchen unmittelbar vor ihrer Vernichtung bestimmt wird".

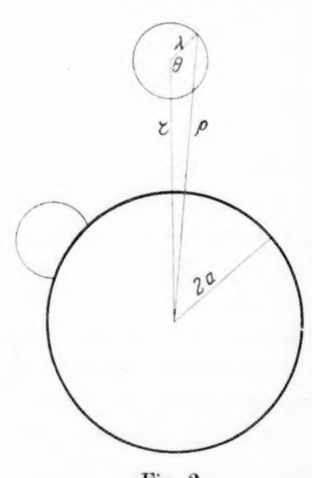


Fig. 2.

Nach der Methode von KOLMOGOROFF müssen wir die Wahrscheinlichkeit $W(r, t)$ suchen, dass ein zur Zeit $t = 0$ im Abstand r vom Mittelpunkt der absorbierenden Sphäre befindliches Teilchen im Laufe der Zeit t die Oberfläche der Sphäre mindestens einmal trifft. Wir wollen zuerst beweisen, dass die Funktion $W(r, t)$ der FICKschen Differentialgleichung genügt, und zwar in der Form, welche diese Gleichung im Falle eines kugelsymmetrischen Diffusionsproblems annimmt.

---

[1]) KOLMOGOROFF, A. und LEONTOWITSCH, M., Physik. Z. d. Sowjetunion 4 (1933) 1. [2]) HARPER, W. R., loc. cit., S. 636.

Das ursprünglich im Punkt A sich befindende Teilchen (siehe Fig. 2) wird während des Zeitintervalls τ eine mittlere Verschiebung λ erleiden, wobei alle Richtungen für diese Verschiebung gleich wahrscheinlich sind. Die Wahrscheinlichkeit $W(r, t+\tau)$ kann offenbar als eine Summe von Warscheinlichkeiten dargestellt werden. Jeder Summand ist dabei gleich der Wahrscheinlichkeit der Verschiebung in einer bestimmten Richtung, multipliziert mit dem dieser Richtung entsprechenden Betrag von $W(\varrho, t)$, d. h.

$$W(r, t+\tau) = \frac{1}{4\pi}\int W(\varrho, t)\, d\Omega, \tag{1}$$

wo $d\Omega$ einen elementaren Raumwinkel bedeutet und die Integration über alle Richtungen ausgeführt werden muss.

Bei genügend kleinen Werten von λ und τ darf man mit guter Annäherung setzen:

$$\left.\begin{aligned} W(r, t+\tau) &= W(r, t) + \frac{\partial W(r, t)}{\partial t}\tau, \\ W(\varrho, t) &= W(r, t) + \frac{\partial W(r, t)}{\partial r}(\varrho - r) + \frac{1}{2}\frac{\partial^2 W}{\partial r^2}(\varrho - r)^2. \end{aligned}\right| \tag{2}$$

Die Grössen $\varrho - r$ und $(\varrho - r)^2$ können aus der Gleichung

$$\varrho^2 = r^2 + \lambda^2 - 2r\lambda\cos\theta$$

bestimmt werden. Die Reihenentwicklung nach den Potenzen von λ ergibt nach Weglassen höherer Potenzen als 2:

$$\begin{aligned} \varrho - r &= \lambda^2(1-\cos^2\theta)/2r - \lambda\cos\theta, \\ (\varrho - r)^2 &= \lambda^2\cos^2\theta. \end{aligned} \tag{3}$$

Das Einsetzen der Ausdrücke (2) und (3) in (1) ergibt:

$$\frac{\partial W}{\partial t}\tau = \frac{\lambda^2}{6}\left(\frac{2}{r}\frac{\partial W}{\partial r} + \frac{\partial^2 W}{\partial r^2}\right),$$

oder, da λ^2 gleich $6D\tau$ ist,

$$\frac{\partial W}{\partial t} = D\left(\frac{2}{r}\frac{\partial W}{\partial r} + \frac{\partial^2 W}{\partial r^2}\right) \tag{4}$$

und das ist die Fickscheche Gleichung für den Fall der Kugelsymmetrie.

Da sich das als absorbierende Sphäre angesehene Teilchen auch bewegt, und die mittlere relative Verschiebung zweier sich bewegenden Teilchen während des Zeitintervalls τ gleich der mittleren absoluten Verschiebung eines Teilchens während des Zeitintervalls 2τ ist, so genügt die Wahrscheinlichkeit, dass zwei voneinander um die Strecke r entfernte Teilchen im Laufe der Zeit t mindestens einmal zusammentreffen, der Gleichung (4), in welcher D den doppelten Wert des Diffusionskoeffizienten der Teilchen besitzt.

Wir nehmen jetzt mit Smoluchowski in erster Annäherung an, dass die bei der Koagulation der Teilchen gebildeten Aggregate die Form und die Grösse der primären Teilchen beibehalten und fügen der Gleichung (4) folgende selbstverständliche Randbedingungen hinzu:

$$W(2a, t) = 1 \quad \text{und} \quad W(r, 0) = 0 \text{ bei } r > 2a.$$

Die Lösung der Gleichung (4) mit diesen Randbedingungen ist:

$$W(r, t) = \frac{2a}{r} - \frac{4a}{r\sqrt{\pi}} \int_0^{(r-2a)/2\sqrt{Dt}} e^{-z^2} dz. \tag{5}$$

War die anfängliche Konzentration der Teilchen überall gleich n_0, so werden im Laufe der Zeit t mit einem bestimmten Teilchen im Mittel $dJ = W(r,t) n_0 \cdot 4\pi r dr$ Teilchen koagulieren, deren Abstand von dem herausgegriffenen Teilchen zur Zeit $t = 0$ im Intervall r, $r + dr$ enthalten war. Im ganzen wird somit mit dem herausgegriffenen Teilchen während der Zeit t

$$J = 4\pi n_0 \int_{2a}^{\infty} W(r,t) r^2 dr$$

Teilchen koagulieren, falls das Volumen des dispersen Systems unbegrenzt ist.

In einer Zeiteinheit ergibt das:

$$N = \frac{dJ}{dt} = 4\pi n_0 \int_{2a}^{\infty} \frac{\partial W}{\partial t} r^2 dr = 8\pi a n_0 D \left(1 + \frac{2a}{\sqrt{\pi D t}}\right). \tag{6}$$

Wir sind somit zur Grundgleichung der Smoluchowskischen Theorie gekommen[1]).

Es ist einleuchtend, dass die obige Ableitung einer Berichtigung bedarf. Wie aus Fig. 2 unmittelbar erhellt, gilt die Gleichung (4) in der die absorbierende Sphäre umgebenden Schicht von der Dicke λ nicht mehr. Die tatsächliche Veränderung von W mit r in diesem Gebiet ist nämlich grösser als nach Gleichung (5), d. h. man kann von einem Sprung von W in der Nähe der absorbierenden Sphäre sprechen.

Bei der Bestimmung der infolge dieses Sprunges in die Gleichung (6) einzuführenden Korrektion werden wir uns der Einfachheit halber auf den Fall des quasistationären Zustandes beschränken, d. h. in der Gleichung (6) das Glied $2a/\sqrt{\pi D t}$ vernachlässigen. Man kann sich übrigens leicht davon überzeugen, dass bei den Teilchen von

[1]) Während des Abfassens dieser Arbeit wurde es mir bekannt, dass eine vollkommen identische Ableitung der Gleichung (6) in der noch unveröffentlichten Monographie von M. Leontowitsch über die Brownsche Bewegung enthalten ist.

solcher Grössenordnung, für welche die gesuchte Korrektion einen merklichen Betrag annimmt, nämlich für $a \leqslant 10^{-5}$ cm der quasistationäre Zustand sich praktisch nach einer sehr kurzen Zeit einstellt.

Für unser Ziel ist es bequemer, zur Methode von SMOLUCHOWSKI zurückzukehren, d. h. die mittlere Teilchenkonzentration um die absorbierende Sphäre zu berechnen, die in Abwesenheit des Konzentrationssprunges im stationären Falle durch die folgende Gleichung ausgedrückt wird:

$$n = 2a n_0 / r. \tag{7}$$

Die Koagulationsgeschwindigkeit (für ein Teilchen berechnet) beträgt dabei

$$N_0 = 8 \pi a D n_0. \tag{8}$$

Wir wollen mit $\bar{\lambda}$ die mittlere Entfernung von der Oberfläche einer Kugel mit dem Radius $2a$ bezeichnen, in welcher sich ein Teilchen befinden wird, das von dieser Oberfläche ausgehend, eine nach allen Richtungen hin gleich wahrscheinliche Verschiebung λ erlitten hat. Offenbar ist bei $\lambda \ll a$ $\bar{\lambda} = 2\lambda/3$ und bei $\lambda \gg a$ $\bar{\lambda} = \lambda$. In den anderen Fällen besitzt $\bar{\lambda}$ einen dazwischenliegenden Wert.

Wäre sowohl auf der Kugeloberfläche wie auch im umgebenden Raum die Konzentration gleich n', so würden von dieser Oberfläche auf die mit ihr konzentrische Kugelfläche mit dem Radius $2a + \bar{\lambda}$ sekundlich im Mittel $N = 4\pi (2a)^2 \cdot u_r n' / 2$ Teilchen übergehen, wo u_r die mittlere radiale Geschwindigkeitskomponente der Teilchen bedeutet. Gleichzeitig würde eine gleiche Anzahl von Teilchen den umgekehrten Weg zurücklegen. Da sich die BROWNschen Teilchen vollkommen unabhängig voneinander bewegen, so stellt N auch die Zahl der sekundlich von der absorbierenden Sphäre vernichteten Teilchen dar, falls in einem Abstand $\bar{\lambda}$ von derselben die Konzentration gleich n' ist.

Ersetzen wir u_r durch $u/2$ (u mittlere Geschwindigkeit der Teilchen) und u durch $3D/\lambda$, so erhalten wir

$$N = 12 \pi a^2 n' D / \lambda. \tag{9}$$

Gleichzeitig bringt die Diffusion aus dem umgebenden Raum zur Kugelfläche mit dem Radius $2a + \bar{\lambda}$ eine Teilchenzahl [vgl. die Gleichung (8)]:

$$N' = 4\pi (2a + \bar{\lambda}) D (n_0 - n').$$

Das Gleichsetzen von N und N' ergibt:

$$N = \frac{8 \pi a n_0 D}{1 - \dfrac{\bar{\lambda}}{2a + \bar{\lambda}} + \dfrac{2}{3} \dfrac{\lambda}{a}} = \frac{N_0}{1 - \dfrac{\bar{\lambda}}{2a + \bar{\lambda}} + \dfrac{2}{3} \dfrac{\lambda}{a}}. \tag{10}$$

Im Falle $\lambda \ll a$ erhalten wir daraus

$$N = \frac{N_0}{1 + \lambda/3a}. \tag{11}$$

Somit beträgt die von dem Konzentrationssprung abhängige Korrektion bei Aerosolteilchen mit der Dichte 1 für $a = 10^{-4}$ cm, $-0{\cdot}8\%$, für $a = 10^{-5}$ cm $-4{\cdot}3\%$, für $a = 10^{-6}$ cm einige Zehnerprozent in der Richtung der Verringerung der nach Gleichung (8) berechneten Koagulationsgeschwindigkeit. Dadurch wird wenigstens teilweise diejenige Tatsache erklärt, dass die von PATTERSON und CAWOOD[1]) experimentell bestimmte Koagulationskonstante des Stearinrauches um einige Prozente kleiner ist als der von ihnen theoretisch berechnete Wert, und dass dabei der Unterschied mit dem Dispersitätsgrad des Rauches wächst.

Bei kolloidalen Lösungen hat dagegen die in Betracht kommende Korrektion keine praktische Bedeutung.

Im Falle $\lambda \gg a$ ersetzen wir in Gleichung (10) D abermals durch $\lambda u/3$ und erhalten:

$$N = \frac{4\pi a^2 n_0 u}{1 + 3a^2/\lambda^2}, \tag{16}$$

d. h. im Grenzfall die bekannte Formel für die Zahl der Zusammenstösse zwischen den Gasmolekeln. Es sei nebenbei bemerkt, dass die Gleichungen (11) und (12) auch in der Theorie der Verdampfung kleiner Tröpfchen in einer Gasatmosphäre wiederzufinden sind[2]). Die Anwendung der einen oder der anderen von diesen Gleichungen hängt davon ab, ob der Radius der Tröpfchen gross oder klein im Vergleich zur freien Weglänge der Gasmolekeln ist.

Bis jetzt haben wir uns ausschliesslich mit der sogenannten „schnellen Koagulation“ beschäftigt, bei welcher jeder Zusammenstoss zwischen den Teilchen zum Zusammenhaften oder Zusammenfliessen derselben führt. Wir wollen jetzt zur „langsamen Koagulation“ übergehen, wo nur ein gewisser Bruchteil $\alpha = 1/f$ von allen Zusammenstössen wirksam ist. Hier findet sich bei SMOLUCHOWSKI ein Versehen: er glaubte nämlich, dass dabei die Koagulationskonstante einfach $f$mal kleiner als im Falle der „schnellen Koagulation“ sei. In Wirklichkeit stellt sich dieses Problem etwas komplizierter dar. Man muss nämlich bedenken, dass in der Koagulationstheorie der Koeffizient α eine äquivalente Rolle spielt, wie in der Theorie der Wärme-

---

[1]) PATTERSON, H. S. und CAWOOD, W., Proc. Roy. Soc. London (A) **136** (1932) 538. [2]) FUCHS, N., Physik. Z. d. Sowjetunion **1934**.

leitung in Gasen der von KNUDSEN eingeführte Akkomodationskoeffizient. Daher müssen wir bei α-Werten kleiner als Eins eine Zunahme des Konzentrationssprunges erwarten, die mit abnehmendem α wächst.

Um in die obige Ableitung die Bedingung einzuführen, dass von N auf die absorbierende Sphäre auftreffenden Teilchen $N\alpha$ absorbiert und die übrigen reflektiert werden, müssen wir N' mit $N\alpha$ gleichsetzen. Dann erhalten wir statt (10)

$$N' = \frac{N_0 \alpha}{\frac{2}{3}\frac{\lambda}{a} + \frac{2 a \alpha}{2a + \lambda}},$$

statt (11)

$$N' = \frac{N_0}{1 + \frac{\lambda}{3a}\left(\frac{2}{\alpha} - 1\right)}$$

und statt (12)

$$N' = \frac{4\pi a^2 n_0 u}{1/\alpha + 3a^2/\lambda^2} \simeq 4\pi a^2 n_0 u \alpha.$$

Somit ist die Ansicht von SMOLUCHOWSKI nur im Falle sehr grosser λ/a-Werte richtig. Je kleiner dieses Verhältnis, desto weniger hängt die Koagulationsgeschwindigkeit von α ab. Der physikalische Sinn dieses Ergebnisses ist naheliegend. Bei kleinen λ/a-Werten entfernen sich die Teilchen nach jedem Zusammenstoss um eine Strecke von der Grössenordnung λ, um dann wieder zusammenzustossen usw. Je kleiner λ/a, desto grösser ist die Zahl dieser aufeinanderfolgenden Zusammenstösse, und die Wahrscheinlichkeit des Zusammenhaftens bei einem solchen „mehrfachen" Zusammenstoss ist offenbar viel grösser als α.

Besonders stark muss dieser Umstand in den kolloidalen Lösungen hervortreten. Aus den oben angeführten λ-Werten in wässerigen Lösungen können wir z. B. berechnen, dass bei Emulsionen mit $a = 10^{-4}$ cm und $\gamma = 1$ dem Übergang von $\alpha = 1$ zu $\alpha = 0{\cdot}01$ eine Abnahme der Koagulationskonstante um nur 2·5 % entspricht. Dieser Umstand scheint von grösster Wichtigkeit für die richtige Deutung der Versuche über die Stabilisation der kolloiden Lösungen zu sein.

Man darf ihn aber auch bei den Aerosolen nicht ausser acht lassen. So entspricht bei den Teilchen mit $a = 10^{-5}$ cm dem Übergang von $\alpha = 1$ zu $\alpha = 0{\cdot}5$ eine Abnahme der Koagulationskonstante um 4 %, bei $a = 10^{-4}$ cm sogar nur um 0·8 %. Daraus folgt erstens die Unrichtigkeit derjenigen Ansicht, dass die gute Übereinstimmung zwischen dem experimentellen Wert der Koagulationskonstante und dem nach der Theorie der „schnellen Koagulation" berechneten die

Wirksamkeit aller Zusammenstösse zwischen den Teilchen nachweise. Zweitens liegt hierin wahrscheinlich die Ursache der Erfolglosigkeit aller Bemühungen, die Stabilität der Aerosole durch kapillaraktive Stoffe usw. merklich zu erhöhen[1]).

Zum Schluss sei hier eine kurze Bemerkung über die schon erwähnte Arbeit von HARPER eingeschoben. In dieser Arbeit wird die SMOLUCHOWSKIsche Theorie kritisiert und eine andere Koagulationstheorie vorgeschlagen, die ursprünglich für die Rekombination der Gasionen entwickelt wurde[2]). Eine kritische Besprechung dieser Theorie behalte ich mir für die nächste Zeit vor. Jetzt möchte ich nur noch folgendes feststellen. Die oben angeführten theoretischen Einwendungen gegen die Theorie von SMOLUCHOWSKI werden, wie mir scheint, durch die hier angegebene Ableitung der Grundgleichung dieser Theorie mitsamt den die Randbedingungen betreffenden Überlegungen widerlegt. Weiter kann die Tatsache der guten experimentellen Bestätigung der SMOLUCHOWSKIschen Theorie im Falle der Koagulation von Rauchen durch die von HARPER angeführten Erwägungen nicht betroffen werden, dass die Teilchen in diesen Versuchen nicht kugelförmig waren, wie es diese Theorie verlangt. Bekanntlich wird die Koagulationsgeschwindigkeit durch die Abweichungen von der Kugelgestalt der Teilchen wenig abgeändert, falls der Durchmesser der Teilchen in allen Richtungen ungefähr gleichgross ist, und das war in diesen Versuchen der Fall[3]). Die von HARPER abgeleitete Koagulationsgleichung, die sich von der SMOLUCHOWSKIschen um den Zahlenfaktor 4 unterscheidet, steht dagegen mit der Erfahrung in krassem Widerspruch. Die nach der HARPERschen Theorie abgeleitete Korrektion zur Koagulationsgleichung bei nicht sehr kleinen λ/a-Werten ist durch den Faktor $1-e^{-3\lambda/a}$ ausgedrückt. Daraus folgt z. B. bei $\lambda/a = 0{\cdot}1$, d. h. für die Teilchen mit $a = 10^{-5}$ cm eine Korrektion vom Betrage 10^{-10}%; dagegen beträgt die in der vorliegenden Arbeit abgeleitete Korrektion ~ 4%.

---

[1]) WHYTLAW-GRAY, R. und PATTERSON, H. S., „Smoke" Kap. XVI, 1932. [2]) HARPER, W. R., Proc. Cambridge philos. Soc. **28** (1932) 219. [3]) WHYTLAW-GRAY, R. und PATTERSON, H. S., loc. cit., Kap. VI.

Moskau, Laboratorium für Aerosole des Karpow-Instituts f. physik. Chemie.

Zur Theorie der Kataphorese und Elektrosmose.

Von

J. J. Bikerman.

(Eingegangen am 15. 10. 34.)

Es wird

1. auf Grund der Theorie der diffusen Doppelschicht die Bildungsgeschwindigkeit der Doppelschicht berechnet und mit ihrer Hilfe die Grenze des „Spannungseffektes“ bei Kolloidionen abgeschätzt;

2. gezeigt, dass die Oberflächenleitfähigkeit an Kolloidteilchen (oder in Kapillaren) Anhäufungen entgegengesetzt geladener Ionen vor und hinter dem Teilchen (bzw. der Kapillare) bewirkt; das dadurch erzeugte zusätzliche elektrische Feld bremst die Kataphorese (bzw. die Elektrosmose);

3. die Identität dieser Bremskraft mit der „Relaxationskraft“ der Debyeschen Elektrolyttheorie nachgewiesen;

4. auf Grund der Gleichung für die Bremskraft erklärt, wie ein Maximum der Beweglichkeit bei bestimmten Konzentrationen auftreten kann und warum es häufig für Kataphorese und Elektrosmose bei verschiedenen Konzentrationen liegt,

5. sowie die allgemeine Beziehung zwischen den Geschwindigkeiten der Kataphorese und der Elektrosmose und

6. die scheinbare Abweichung des ζ-Potentials bei feinporigen Membranen erörtert;

7. schliesslich der Einfluss der Wandnähe auf die Oberflächenleitfähigkeit und ihre Messungen nach verschiedenen Verfahren untersucht.

1. Einleitung.

Die Formel für die kataphoretische Beweglichkeit

$$\frac{u}{\mathfrak{E}} = \frac{D\zeta}{4\pi\eta} \tag{1}$$

(D und η die Dielektrizitätskonstante bzw. die Zähigkeit des Lösungsmittels, ζ das elektrokinetische Potential, $\mathfrak{E}$ die Stärke des angelegten Feldes) wurde von v. Smoluchowski[1]) unter der Voraussetzung abgeleitet, dass das äussere elektrische Feld und das Feld in der Doppelschicht sich einfach überlagern oder — anders ausgedrückt — dass die Ladungsverteilung in der Doppelschicht durch das angelegte Feld nicht beeinflusst wird. M. Mooney[2]) und D. C. Henry[3]) haben sich bemüht, Kataphorese-Gleichungen abzuleiten, die von dieser unwahrscheinlichen Voraussetzung frei wären, sind aber zu unlösbaren Diffe-

[1]) v. Smoluchowski, M., Bull. Acad. Cracovie **1903**, 182. — Dieselbe Voraussetzung liegt natürlich der gleichlautenden Elektrosmoseformel von H. Helmholtz zugrunde. [2]) Mooney, M., J. physic. Chem. **35** (1931) 331. [3]) Henry, D. C., Proc. Roy. Soc. London (A) **133** (1931) 106.

rentialgleichungen gelangt. Es ist mir gelungen, das Ziel auf einem anderen Wege zu erreichen — freilich unter gewissen Beschränkungen. Die Korrektur, die beim Wegfallen der v. SMOLUCHOWSKIschen Annahme an Gleichung (1) anzubringen ist, ist übrigens wesensgleich mit dem „Relaxationsglied“ der DEBYEschen Elektrolyttheorie.

Man habe ein Kolloidion, das im Felde $\mathfrak{E}$ mit der Geschwindigkeit u wandert. Nach dem hydrodynamischen Brauch verbinden wir das Ordinatenkreuz fest mit dem Teilchen; dann hat die Flüssigkeit weit vom Teilchen die Geschwindigkeit $-u$. Betrachten wir ein kleines Volumen Flüssigkeit, das sich auf das Teilchen hin bewegt. Weit vom Teilchen enthält es natürlich äquivalente Mengen Kationen und Anionen; die ersteren werden vom (negativ gedachten) Kolloidion angezogen, die letzteren abgestossen und beim Gleiten am Teilchen vorbei z. B. im Abstande x stellt sich allmählich die Zusammensetzung ein, die diesem Abstande beim Gleichgewicht entspricht. Die erste Frage, die sich hier erhebt, ist: wie rasch wird das Gleichgewicht erreicht? — denn das Fehlen oder Abschwächen der äusseren (in die Flüssigkeit fallenden) Belegung der Doppelschicht würde die Bewegung des Teilchens stark beeinflussen. Im nächsten Abschnitt wird gezeigt, dass man die Abweichung vom Gleichgewicht bei üblichen u-Werten sicher vernachlässigen darf. Im dritten Abschnitt wird ausgeführt, dass sich an der Vorder- und der Hinterseite des Teilchens infolge der Oberflächenleitfähigkeit entgegengesetzte Elektrizitäten ansammeln müssen, und die dadurch bedingte Korrektur der Gleichung (1) berechnet.

2. Die Bildungsgeschwindigkeit der Doppelschicht.

Es sei eine negativ geladene Ebene gegeben. Die Entfernung eines Aufpunktes in der Lösung von ihr sei x. Wir betrachten eine Lösungsschicht, die zwischen x und $x+dx$ liegt. Sie enthält in $1 \times 1 \times dx$ cm^3 $\mathfrak{N}_c C dx$ g-Mol Kationen, wenn C deren Konzentration (Mol/cm^3) weit vom Teilchen und $\mathfrak{N}_c$ eine Funktion des x und der Zeit t ist. Wenn das Feld der Doppelschicht $X = f(x, t)$ ist, wirkt auf die Kationen die Kraft $\nu F \mathfrak{N}_c C dx \cdot X$; $\nu =$ die Wertigkeit des Kations, $F =$ Faraday. Wir bezeichnen die Beweglichkeit des Kations, d. h. in diesem Falle die Geschwindigkeit (cm/sec), wenn 1 Dyn auf 1 g-Ion wirkt, mit v_c. Dann wandern in der Zeit dt durch 1 cm^2 der x-Ebene auf die Wand hin $v_c \cdot \nu F \mathfrak{N}_c C X dt$ g-Kationen; durch die Fläche $x+dx$ treten $v_c \cdot \nu F \left(\mathfrak{N}_c + \frac{\partial \mathfrak{N}_c}{\partial x} dx\right) C \left(X + \frac{\partial X}{\partial x} dx\right) dt$ g-Kationen ein; ihre Zahl

wächst also infolge der elektrischen Wirkungen um $v_c \cdot \nu F C \left(\mathfrak{N}_c \frac{\partial X}{\partial x} dx + X \frac{\partial \mathfrak{N}_c}{\partial x} dx\right) dt$. Gleichzeitig bildet sich in entgegengesetzter Richtung ein Diffusionsstrom aus; der Zuwachs der Kationenzahl infolge der Diffusion ist $-v_c \cdot R T C \frac{\partial^2 \mathfrak{N}_c}{\partial x^2} dt dx$. Die gesamte Zunahme der Konzentration in der Zeiteinheit ist demnach

$$\frac{\partial (\mathfrak{N}_c C)}{\partial t} = v_c \cdot \nu F C \left(\mathfrak{N}_c \frac{\partial X}{\partial x} + X \frac{\partial \mathfrak{N}_c}{\partial x}\right) - v_c \cdot R T C \frac{\partial^2 \mathfrak{N}_c}{\partial x^2}. \tag{2}$$

Analog gilt für die Anionen, deren Wertigkeit ebenfalls gleich ν angenommen wird:

$$\frac{\partial (\mathfrak{N}_a C)}{\partial t} = v_a \cdot \nu F C \left(\mathfrak{N}_a \frac{\partial X}{\partial x} + X \frac{\partial \mathfrak{N}_a}{\partial x}\right) + v_a \cdot R T C \frac{\partial^2 \mathfrak{N}_a}{\partial x^2}. \tag{3}$$

Bezeichnen wir die für den Gleichgewichtszustand gültigen Werte von $\mathfrak{N}_c$ und $\mathfrak{N}_a$ mit N_c und N_a, so ist nach GOUY[1]) $N_c \cdot N_a = 1$ unabhängig von x: das Produkt $N_c N_a$ ist nämlich proportional der Konzentration der undissoziierten, ungeladenen Moleküle; da das elektrische Feld diese Konzentration nicht ändern kann, bleibt auch der Betrag von $N_c N_a$ unverändert. Man kann offenbar diese Beweisführung auch für Zwischenzustände wiederholen und behaupten, dass $\mathfrak{N}_a \mathfrak{N}_c = 1$ ist sowohl bei verschiedenen x- wie bei verschiedenen t-Werten. Dann hat man statt (3)

$$-\frac{\partial (\mathfrak{N}_c C)}{\partial t} = v_a \cdot \nu F C \left(\mathfrak{N}_c \frac{\partial X}{\partial x} - X \frac{\partial \mathfrak{N}_c}{\partial x}\right) + v_a \cdot R T C \left[\frac{2}{\mathfrak{N}_c}\left(\frac{\partial \mathfrak{N}_c}{\partial x}\right)^2 - \frac{\partial^2 \mathfrak{N}_c}{\partial x^2}\right]. \tag{4}$$

Man findet unschwer einen Ausdruck für $\mathfrak{N}_c$, der die beiden Gleichungen (2) und (4) befriedigt, wenn man $v_c = v_a$ annimmt und bedenkt, dass $\frac{\partial X}{\partial x} = \frac{4 \pi \nu F C}{D}\left(\mathfrak{N}_c - \frac{1}{\mathfrak{N}_c}\right)$ (die rechte Seite der Gleichung hat positives Vorzeichen, weil die Richtungen von X und x entgegengesetzt sind). Es ist

$$\mathfrak{N}_c = \left(\frac{\lambda A e^{\alpha x} + 1}{\lambda A e^{\alpha x} - 1}\right)^2, \tag{5}$$

wo

$$\alpha = (2 \nu F \sqrt{2 \pi C}) / (\sqrt{D R T}) \tag{6}$$

und λA die Integrationskonstante ist. Bei $t = \infty$ ist $\mathfrak{N}_c$ nach GOUY:

$$\mathfrak{N}_c = \left(\frac{A e^{\alpha x} + 1}{A e^{\alpha x} - 1}\right)^2, \tag{7}$$

wobei A durch die Gleichung

$$\zeta = \frac{2 R T}{\nu F} \ln \frac{A + 1}{A - 1} \tag{8}$$

gegeben wird. Aus dem Vergleich von (5) mit den Randbedingungen

[1]) GOUY, G., J. Physique (4) **9** (1910) 457.

folgt, dass λ eine Funktion der Zeit ist, die bei $\mathfrak{N}_c = 1$ den Wert ∞ und bei $t = \infty$ den Wert 1 hat.

Um die Funktion $\lambda = f(t)$ zu ermitteln, schreiben wir

$$X = X_0 + \frac{4\pi\nu F C}{D}\int_0^x \left(\mathfrak{N}_c - \frac{1}{\mathfrak{N}_c}\right) dx = X_0 + \frac{32\pi\nu F C}{\alpha D}\cdot\frac{\lambda A}{\lambda^2 A^2 - 1} - \frac{8\pi\nu F C}{\alpha D}\cdot\frac{\mathfrak{N}_c - 1}{\sqrt{\mathfrak{N}_c}};$$

da bei $t = \infty$ und $x = \infty$ $\lambda = \mathfrak{N}_c = 1$ und $X = 0$, folgt für die von t und x unabhängige Grösse X_0:

$$X_0 = -\frac{32\pi\nu F C}{\alpha D}\cdot\frac{A}{A^2 - 1}$$

und für X

$$X = \frac{32\pi\nu F C}{\alpha D}\left(\frac{\lambda A}{\lambda^2 A^2 - 1} - \frac{A}{A^2 - 1}\right) - \frac{8\pi\nu F C}{\alpha D}\cdot\frac{\mathfrak{N}_c - 1}{\sqrt{\mathfrak{N}_c}}. \tag{9}$$

Führt man nun X aus (9) und $\mathfrak{N}_c$ aus (5) in (2) ein, so erhält man

$$\frac{d\lambda}{dt} = 4RT\alpha^2 v\left(\frac{\lambda A}{\lambda^2 A^2 - 1} - \frac{A}{A^2 - 1}\right),$$

wobei v statt v_c und v_a steht. Die Integration ergibt:

$$\ln\lambda\left(\frac{\lambda - 1}{\lambda + 1/A^2}\right)^{A^2 - 1/A^2 + 1} = -4RT\alpha^2 v\frac{A}{A^2 - 1}\cdot t, \tag{10}$$

wenn man übereinkommt, dass $t = 0$, wenn auch die linke Seite der Gleichung Null ist.

Die Grösse

$$\Theta = \frac{1}{4RT\alpha^2 v}\cdot\frac{A^2 - 1}{A} = \frac{D}{32\pi\nu^2 F^2 C v}\cdot\frac{A^2 - 1}{A} \tag{11}$$

hat die Dimension einer Zeit. Die Zahl t/Θ ist für den Betrag von λ massgebend; bei $t/\Theta = -5$ ist λ noch etwa 150, bei $t/\Theta = +5$ nur 1·007 (bei grossen A-Werten). Da die augenblickliche Gesamtladung der äusseren Belegung σ sich zur endgültigen Ladung σ_0 wie $\lambda A/(\lambda^2 A^2 - 1)$ zu $A/(A^2 - 1)$ verhält, entsprechen den obigen Werten von t/Θ, z. B. bei $A = 10$ die Werte σ/σ_0 0·006 und 0·993; selbst bei so schwachen ζ-Potentialen (bei $A = 10$ ist ζ etwa 0·010 Volt) stellt sich also der Gleichgewichtszustand praktisch innerhalb 10 Θ sec ein.

Durch Einsetzen der Werte $\nu = 1$, $D = 80{\cdot}5$, $F = 2{\cdot}895 \cdot 10^{14}$, $v = 7{\cdot}38 \cdot 10^{-16}$ (wie für K^+ und Cl^- in Wasser bei 20°) findet man

$$\Theta = 1{\cdot}30 \cdot 10^{-14}\frac{A^2 - 1}{CA}\ \text{sec.} \tag{12}$$

In nachstehender Tabelle werden einigen C und A (bzw. ζ)[1]) die entsprechenden Θ-Werte zugeordnet.

---

[1]) Die von mir in Z. physik. Chem. (A) **163** (1933) 381, Tabelle 1, gegebenen Beispiele für den Zusammenhang zwischen A und ζ sind durch Rechenfehler entstellt. Auch die ζ-Werte in der Tabelle 3 auf S. 386 sind falsch.

Tabelle 1. Θ-Werte (in sec).

ζ Volt	A	C Mol/cm³ 10^{-4}	10^{-6}	10^{-8}
0·015	6·78	$8{\cdot}62 \cdot 10^{-10}$	$8{\cdot}62 \cdot 10^{-8}$	$8{\cdot}62 \cdot 10^{-6}$
0·050	2·18	$2{\cdot}24 \cdot 10^{-10}$	$2{\cdot}24 \cdot 10^{-8}$	$2{\cdot}24 \cdot 10^{-6}$
0·100	1·33	$0{\cdot}75 \cdot 10^{-10}$	$0{\cdot}75 \cdot 10^{-8}$	$0{\cdot}75 \cdot 10^{-6}$

Da die kataphoretische Geschwindigkeit u von der Grössenordnung 10^{-4} cm/sec pro Volt/cm und ein Kolloidteilchen etwa 10^{-5} cm lang ist, benötigt im Feld 1 Volt/cm ein Wassermolekül mindestens 10^{-1} sec, um am Teilchen vorbeizuschwimmen. Der grösste in der Tabelle verzeichnete Θ-Wert ist immer noch etwa 10^4mal kleiner; erst im Felde von etwa 10^4 Volt/cm werden Θ und die Dauer des Vorbeischwimmens vergleichbar. In schwächeren Feldern wird also $u/\mathfrak{E}$ durch die Ionenträgheit nicht beeinflusst, in einem sehr starken Feld wird sich aber die Doppelschicht nicht voll ausbilden können, die freie Ladung des Kolloidions teilweise zum Vorschein kommen und $u/\mathfrak{E}$ zunehmen. Das Vorhandensein dieses „Spannungseffektes“ bei Kolloiden hat bereits J. SCHIELE[1]) nachgewiesen; da aber weder das ζ-Potential noch die Teilchengrösse seiner Sole bekannt sind, lassen sich seine Versuche nicht zur Prüfung der Theorie heranziehen. Auch war sein Agar-Agar wohl zu feinteilig; die Theorie ist ohne Korrektur nur auf Teilchen anwendbar, deren lineare Abmessungen bedeutend grösser sind als die Dicke der Doppelschicht[2]).

3. Die neue Gleichung der Kataphorese.

Nach dem Vorhergehenden umschliesst die Doppelschicht auch (nicht zu rasch) bewegtes Teilchen ganz. Wie wird sie aber durch die Bewegung verzerrt?

In einer gleichzeitig erscheinenden Arbeit[3]) habe ich folgendes Problem behandelt: Man betrachtet einen kapillaren Spalt, durch den Elektrosmose stattfindet. Man kennt[4]) die Stärke des Stromes, der mit Kationen wie mit Anionen in freier Lösung wie im Spalt fliesst.

[1]) SCHIELE, J., Physik. Z. **34** (1933) 60. [2]) Die Gleichungen dieses Abschnittes gelten auch für Elektroden in einer Ionenlösung; es folgt aus ihnen, dass die Potentialdifferenz zwischen solchen Elektroden frequenzabhängig ist; siehe darüber BIKERMAN, J. J., C. R. Acad. Sci. Paris **199** (1934) 453. Die Kataphorese wird ebenfalls eine „Dispersion“ zeigen. Da aber im Wechselfeld auch die hydrodynamischen Bedingungen sich ändern, und zwar viel stärker als die elektrischen, kann hier diese Dispersion nicht berechnet werden. [3]) BIKERMAN, J. J., J. physic. Chem. **38** (1934). [4]) BIKERMAN, J. J., Z. physik. Chem. (A) **163** (1933) 378. Im folgenden mit loc. cit. bezeichnet.

Es ergibt sich, dass an den Enden des Spaltes Anhäufungen entgegengesetzt geladener Ionen stattfinden, die ein „Membranpotential" hervorrufen, das das angelegte Feld abschwächt. Man kann den Vorgang auch so beschreiben: Dank der Oberflächen-Leitfähigkeit (O.-L.) hat die Flüssigkeit im Spalt einen anderen spezifischen Widerstand als ausserhalb des Spaltes; da aber die Stromstärke (im stationären Zustande) im ganzen Leiter gleich sein muss, wird die Feldstärke nach dem Ohmschen Gesetz umgekehrt proportional der Leitfähigkeit sein. Im Spalt wird sie also kleiner sein; hier überlagert sich dem äusseren Feld ein entgegengesetzt gerichtetes Bremsfeld. Im Spalt oder in einer Kapillare ist es einfach[1])

$$\Delta \mathfrak{E} = -(\mathfrak{E}\varkappa_\omega)/(\varkappa + \varkappa_\omega), \tag{13}$$

$\varkappa$ die spezifische Leitfähigkeit der ausgedehnten Lösung, $\varkappa_\omega$ ihre Erhöhung infolge der O.-L.

Derselbe Vorgang muss sich an jedem Kolloidteilchen abspielen. Das Bremsfeld lässt sich auch auf die gleiche Weise berechnen, wenn nur das Kolloidion „spalt- oder kapillarähnlich" ist, d. h. grosse Flächen in der Feldrichtung und kleine quer dazu hat, es kann also eine runde oder flache Nadel darstellen. Aber auch die kleinste Halbachse der Nadel muss noch bedeutend grösser sein als die Dicke der Doppelschicht.

Es sei ein zylindrisches Teilchen gegeben von der Länge L und dem Radius r; $L \gg r$. Die Richtung von L fällt mit der des angelegten Feldes $\mathfrak{E}$ zusammen. Das Teilchen sei unbeweglich; die Entfernung von seiner Mantelfläche sei x. Der Strom durch einen Querschnitt $\pi x(x+2r)$ in unbegrenzter Lösung beträgt $\pi x(x+2r)\mathfrak{E}\varkappa$. In der x cm dicken Schicht um das Teilchen (x viel grösser als die Dicke der Doppelschicht) fliesst aber der Strom $\pi x(x+2r)\mathfrak{E}\varkappa + 2\pi r\mathfrak{E}\chi_\omega$, weil $2\pi r$ der Umfang des Teilchenquerschnittes ist und mit χ_ω die auf 1 cm^2 bezogene O.-L. bezeichnet wird[2]). Das der Anode zugekehrte Ende des Teilchens verliert demnach in der Sekunde $2\pi r\mathfrak{E}\chi_\omega$ positive Ladungen, während der gleiche Überschuss positiver Ladung sich am anderen Ende ansammelt. Es entsteht zwischen den Nadelenden eine Potentialdifferenz Π, die der äusseren entgegengerichtet ist. Ihr Betrag folgt aus der Forderung, dass der von ihr erzeugte Strom den

[1]) Bei Anwendung dieser Gleichung sind noch die Abmessungen der Apparatur zu berücksichtigen; unverändert gilt sie, wenn die Elektrodenfläche dem Gesamtquerschnitt der Membranporen gleich ist. [2]) Hier ist $\chi_\omega = \varkappa_\omega \cdot \pi x(x+2r)/2\pi r$; in einem l cm breiten Spalt ist $\chi_\omega = \varkappa_\omega \cdot l/2$.

eben erwähnten Strom $2\pi r \mathfrak{E} \chi_\omega$ genau kompensieren soll. Der Leiter, der für den Ausgleich der Potentialdifferenz zur Verfügung steht, ist die unbegrenzte Masse der Lösung minus das nichtleitende Kolloidteilchen selbst; als die Elektroden kann man die beiden Stirnflächen des Teilchens ansehen. Der Leitwert (= 1/Widerstand) dieses Systems ist verschieden je nach der Form der Stirnflächen. Stellen diese Halbkugeln dar, so beträgt er

$$\pi \varkappa r - (\pi r^2 \varkappa)/L + (2\pi r \chi_\omega)/L; \tag{14}$$

bei ebenen Stirnflächen würde man $\pi \varkappa r$ durch $2\varkappa r$ ersetzen müssen; wir benutzen aber Gleichung (14). Gemäss der obigen Forderung ist also $2\pi r \mathfrak{E} \chi_\omega = \Pi \left[\pi \varkappa r \left(1 - \frac{r}{L}\right) + \frac{2\pi r \chi_\omega}{L}\right]$ oder

$$\Pi = \frac{2 \mathfrak{E} \chi_\omega}{\varkappa (1 - (r/L)) + (2\chi_\omega)/L}. \tag{15}$$

Die zusätzliche Feldstärke ist

$$-\frac{\Pi}{L} = \frac{2 \mathfrak{E} \chi_\omega}{\varkappa (L - r) + 2\chi_\omega}, \tag{16}$$

die kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit demgemäss

$$u = \frac{D\zeta}{4\pi\eta} \mathfrak{E} \left[1 - \frac{2\chi_\omega}{\varkappa(L - r) + 2\chi_\omega}\right]. \tag{17}$$

Die relative Verminderung von u ist

$$-b = \frac{2\chi_\omega}{\varkappa(L - r) + 2\chi_\omega}, \tag{18}$$

sie hängt also vor allem von χ_ω ab. Den aus der GOUYschen Theorie folgenden Ausdruck für χ_ω habe ich früher[1]) gegeben:

$$\chi_\omega = \nu F C \cdot \frac{4}{\alpha} \left[\frac{v_c}{A - 1} - \frac{v_a}{A + 1} + \frac{8 \nu F C}{\eta \alpha^2} \cdot \frac{1}{A^2 - 1}\right] \tag{19}$$

oder, wenn $v_c = v_a = v$ ist und α aus (6) eingeführt wird,

$$\chi_\omega = \frac{\sqrt{2CDRT}}{\sqrt{\pi}(A^2 - 1)} \left(2v + \frac{DRT}{\pi \eta \nu F}\right). \tag{20}$$

Setzt man hier $T = 293°$, $D = 80{\cdot}5$, $\eta = 0{\cdot}010$, $\nu = 1$ und $v = 0{\cdot}213$[2]) ein und dividiert das Ergebnis durch $9 \cdot 10^{11}$, um χ_ω in mho zu erhalten, so geht (20) in

$$\chi_\omega = 7{\cdot}97 \cdot 10^{-7} \sqrt{C}/(A^2 - 1) \,\text{mho} \tag{21}$$

über.

---

[1]) Loc. cit., Gleichungen (19), (22) und (27). [2]) Hier bedeutet v die Geschwindigkeit des Ions im Felde 300 Volt/cm, d. h. unter der Wirkung der Kraft (bei $\nu = 1$) von $4{\cdot}77 \cdot 10^{-10}$ Dyn. Sie ist also $4{\cdot}77 \cdot 10^{-10} \cdot 6{\cdot}06 \cdot 10^{23}$ mal grösser als v im Abschnitt 2. Der Wert $0{\cdot}213$ gilt für K^+ und Cl^- in Wasser bei 20°.

In dieser Gleichung wird aber die durch die Wandnähe bedingte Verminderung der Ionenbeweglichkeit noch nicht berücksichtigt. Sie wurde loc. cit. im Abschnitt 8 erörtert. Man kann die Einbusse an Leitfähigkeit, die sie hervorruft, ebenfalls auf 1 cm² der Oberfläche beziehen. Es ist nämlich[1])

$$\chi_L = -\varkappa \int_a^x \frac{9}{16} \frac{a}{x} dx = -\varkappa \cdot \frac{9}{16} a \cdot \ln \frac{x}{a}, \tag{22}$$

worin a der Radius des Ions ist. Man kann $a \approx \frac{16}{9} \cdot 10^{-8}$ cm und $\ln \frac{x}{a} \approx 10$ annehmen, weil der Einfluss der Wand im Abstande $2{\cdot}2 \cdot 10^4 a$ sicher schon unmerklich klein ist. Dann ist $\chi_L \approx -10^{-7} \varkappa$. Bei kleinen Konzentrationen gilt angenähert $\varkappa = \Lambda_\infty C$ mho/cm, Λ_∞ = die Äquivalentleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung. Für KCl ist $\Lambda_\infty = 135$ (bei 20°), also

$$-\frac{\chi_L}{\chi_\omega} = \frac{135}{8} \sqrt{C}(A^2 - 1). \tag{23}$$

Das Verhältnis $|\chi_L/\chi_\omega|$ nimmt mit steigender Verdünnung (fallendem C) und steigendem ζ-Potential (fallendem A) ab. Es ist gleich 0·1 bei $C = 10^{-4}$ Mol/cm³ und $\zeta = 0{\cdot}109$ Volt, bei $C = 10^{-6}$ Mol/cm³ und $\zeta = 0{\cdot}040$ Volt, bei $C = 10^{-8}$ Mol/cm³ und $\zeta = 0{\cdot}013$ Volt; es beträgt nur 0·01 bei $C = 10^{-6}$ und $\zeta = 0{\cdot}109$, bei $C = 10^{-8}$ und $\zeta = 0{\cdot}040$. In folgender Tabelle, die mehrere χ_ω-Werte nach Gleichung (21) vereinigt, wären somit die rechts vom Strich liegenden Zahlen durch χ_L weniger als um 10% verändert, die links vom Strich liegenden bedürfen einer grösseren Korrektur (siehe darüber Abschnitt 5).

Tabelle 2. χ_ω-Werte (in mho).

ζ Volt	A	C Mol/cm³ 10^{-4}	10^{-6}	10^{-8}	10^{-10}
0·015	6·78	$0{\cdot}177 \cdot 10^{-9}$	$0{\cdot}177 \cdot 10^{-10}$	$0{\cdot}177 \cdot 10^{-11}$	$0{\cdot}177 \cdot 10^{-12}$
0·050	2·18	$2{\cdot}14 \cdot 10^{-9}$	$2{\cdot}14 \cdot 10^{-10}$	$2{\cdot}14 \cdot 10^{-11}$	$2{\cdot}14 \cdot 10^{-12}$
0·100	1·33	$10{\cdot}2 \cdot 10^{-9}$	$10{\cdot}2 \cdot 10^{-10}$	$10{\cdot}2 \cdot 10^{-11}$	$10{\cdot}2 \cdot 10^{-12}$

Mit Hilfe dieser Zahlen wird nun $-b$ der Gleichung (18) berechnet. $L-r$ wird dabei gleich 10^{-4} bzw. 10^{-3} cm gesetzt; es muss ja viel grösser sein als die Dicke der Doppelschicht. $\varkappa = 135\,C$ Ohm⁻¹ cm⁻¹ wie vorher.

[1]) Der Index $_L$ soll daran erinnern, dass die Formel für die Beweglichkeit in der Wandnähe von LORENTZ stammt.

Tabelle 3. $-b$-Werte.

ζ Volt	$L-r=10^{-4}$ cm			$L-r=10^{-3}$ cm		
	C Mol/cm³					
	10^{-6}	10^{-8}	10^{-10}	10^{-6}	10^{-8}	10^{-10}
0·015	0·0026	0·025	0·208	0·0003	0·0026	0·025
0·050	0·031	0·240	0·760	0·0032	0·031	0·240
0·100	0·132	0·602	0·936	0·015	0·132	0·602

4. Erörterung der neuen Gleichung.

Man sieht zunächst, dass die Bremsung sehr erheblich sein kann und berücksichtigt werden muss, will man die wahren ζ-Werte kennenlernen. So hat z. B. ein Sol, dessen ζ-Potential man auf Grund der Gleichung (1) zu 0·040 Volt bestimmt hat, in Wirklichkeit $\zeta = 0{\cdot}100$ Volt, wenn sein $b = -0{\cdot}60$ ist.

Sehr deutlich ist in Tabelle 3 die starke Zunahme der Bremsung mit steigender Verdünnung zu sehen. Bekanntlich wird häufig ein Maximum der Kataphoresegeschwindigkeit[1]) bei geringen Elektrolytkonzentrationen beobachtet. Seine Erklärung stiess auf Schwierigkeiten, da man keinen Grund angeben konnte, warum das Teilchen bei sehr kleinen Konzentrationen wieder „entladen" werden sollte. Tabelle 3 zeigt, dass ein Maximum zustandekommt, auch wenn das ζ-Potential mit steigender Verdünnung monoton zunimmt. Wenn es z. B. bei $C = 10^{-6}$ Mol/cm³ 0·015 Volt, bei $C = 10^{-8}$ Mol/cm³ 0·050 Volt und bei $C = 10^{-10}$ Mol/cm³ 0·100 Volt beträgt, so verhalten sich die Wanderungsgeschwindigkeiten des Teilchens (bei $L-r = 10^{-4}$ cm) bei diesen drei Konzentrationen wie $0{\cdot}015(1-0{\cdot}0026)$ zu $0{\cdot}050(1-0{\cdot}240)$ zu $0{\cdot}100(1-0{\cdot}936)$, d. h. wie 0·015 : 0·038 : 0·006; man hat ein ausgeprägtes Maximum.

Die Abhängigkeit des Bremsgliedes von der Teilchengrösse ist leicht zu überschauen: je grösser das L, desto kleiner die Bremsung; je grösser also das Teilchen, desto geringer die Abhängigkeit des u von L. Bei höheren χ_ω-Werten, also vor allem bei höheren ζ-Potentialen, ist diese Abhängigkeit in einem weiteren L-Bereich feststellbar.

Auch die Lage des Maximums der Kurve $u = f(C)$ hängt vom L ab: mit steigendem L verschiebt sich das Maximum zu kleineren Konzentrationen. Man sieht dies auch ohne Berechnung ein: bei grossem L bleibt das Bremsglied in einem ausgedehnteren C-Bereich

[1]) Und der elektrosmotischen Überführung, auf die die vorliegende Theorie ohne weiteres anwendbar ist.

klein, die Kurve $u = f(c)$ wird also bis zu höheren Verdünnungen der Kurve $\zeta = f(c)$ parallel laufen, d. h. mit wachsender Verdünnung wachsen. Bei $C = 0$ ist aber das Bremsglied bei jedem endlichen L gleich 1, also $u = 0$; es muss also wiederum ein Maximum auftreten, aber näher zu $C = 0$.

Eine derartige Verschiebung des Maximums von u zu kleineren C ist nun bekannt. Namentlich N. THON[1]) hat darauf hingewiesen, dass die Maxima der elektrosmotischen Geschwindigkeit meist bei viel kleineren Konzentrationen (z. B. 10^{-9} Mol/cm³) auftreten als die Maxima der kataphoretischen Geschwindigkeit (z. B. bei 10^{-6} Mol/cm³). Führt man in Gleichung (13) $\chi_\omega = \varkappa_\omega \cdot l/2$ (siehe S. 214, Anm. 2) ein, so geht sie über in

$$\varDelta \mathfrak{E} = -(\mathfrak{E} \cdot 2\chi_\omega)/(\varkappa l + 2\chi_\omega), \tag{24}$$

also völlig analog dem Bremsglied b, nur dass die (um den Radius verminderte) Teilchenlänge durch die Spaltbreite ersetzt wird. Da nun l in der Regel grösser als L ist, muss die Elektrosmose ihre höchsten Geschwindigkeiten bei höheren Verdünnungen zeigen als die Kataphorese.

Ein Vergleich der Formeln (18) und (24) gibt auch allgemein auf die Frage Auskunft, wie die kataphoretische und die elektrosmotische Beweglichkeiten zusammenhängen. Wenn l gleich $L - r$ ist, sind sie streng gleich. Praktisch gleich sind sie auch, wenn die Lösung stärker als etwa 0·001 mol. ($C = 10^{-6}$) ist, denn die Bremsung wird dann in beiden Fällen belanglos. Bei grösseren Verdünnungen wird aber die kataphoretische Geschwindigkeit meist die kleinere sein, weil $L - r$ meist kleiner als l ist.

In den letzten Jahren wurde mehrmals die Elektrosmose in engporigen Diaphragmen untersucht[2]). Tabelle 3 zeigt, dass Abweichungen, die die Fehlergrenze der Messungen (etwa 3%) übersteigen, z. B. bei der Spaltbreite von 10^{-4} cm, $\zeta = 0·050$ Volt und in einer 0·001 mol. Lösung auftreten. Ein Vergleich mit den Versuchsdaten ist schwierig, weil die absolute Bestimmung der Porenweite noch unsicher ist.

Es muss aber, worauf schon hingewiesen wurde, nicht nur l bzw. L, sondern auch r beträchtlich grösser sein als die Dicke der Doppelschicht. Da diese etwa 10^{-4} cm bei $C = 10^{-10}$ und etwa 10^{-6} cm bei

---

[1]) THON, N., Z. physik. Chem. (A) **147** (1930) 147. [2]) Zuletzt von VAŠIČEK, A., Sborník české vysoké školy techn. v Brně, **8**, Nr. 32 (1934).

$C=10^{-6}$ Mol/cm^3 ist, gelten die vorangehenden Gleichungen ohne Korrektur nur für Teilchen, deren Länge mehr als 10^{-2} cm in 0·0000001 norm. und mehr als 10^{-4} cm in 0·001 norm. Lösung beträgt. Darin liegt aber keine Beschränkung ihrer Gültigkeit gegenüber der HELMHOLTZ-SMOLUCHOWSKIschen Theorie, die gleichfalls nur bei Porenweiten bzw. Kolloidteilchen zutrifft, die viel grösser sind als die Dicke der Doppelschicht[1]).

Ich vermag nicht zu entscheiden, wie sich Gleichung (18) ändert, wenn man zu kleineren Teilchen übergeht. Einerseits wird $L-r$ kleiner, also $-b$ grösser. Anderseits wird χ_ω wohl abnehmen, weil sich die Doppelschicht auf schmaler Fläche nicht voll entfalten kann, und dadurch $-b$ wieder verringern[2]).

Geht man schliesslich zu unendlich kleinen Teilchen, d. h. zu punktförmigen Ionen über, so lässt sich die Korrektur wieder in erster Annäherung berechnen: sie ist identisch mit dem „Relaxationsglied" von DEBYE. Dieses ist ja auch eine Folge der „Oberflächen-Leitfähigkeit": Weit vom hervorgehobenen — sagen wir negativen — Ion, das wir uns unbeweglich denken, wandern Kationen und Anionen einander entgegen und zwar so, dass jedes Volumen Lösung dauernd neutral bleibt; in der Nähe des hervorgehobenen Anions trennen sich aber die beiden Ionenarten und es fliesst um das Anion herum ein Strom positiver Elektrizität, der das Π-Potential aufbaut[3]).

Bei Teilchen einer anderen ellipsoidartigen Form wird das Bremsglied wohl analog dem Ausdruck (18) sein, nur wird es statt $L-r$ eine andere Funktion der drei Halbachsen des Ellipsoids enthalten.

5. Einfluss der Wandnähe.

Im Abschnitt 3 wurde der Einfluss der Wandnähe nur kurz gestreift, da er laut Gleichung (23) und Tabelle 2 gerade dort unwesentlich, wo das Bremsglied $-b$ am stärksten ist. Hier wird auf ihn etwas näher eingegangen, obwohl die H. A. LORENTZsche Formel, die seiner Berechnung zugrunde liegt, mit dem Experiment noch wenig ver-

---

[1]) Eine Abschätzung der Gültigkeitsgrenzen der Gleichung (1) bei der Kataphorese findet man bei HENRY, D. C., Proc. Roy. Soc. London (A) **133** (1931) 124; bei der Elektrosmose loc. cit., S. 381. [2]) Vgl. loc. cit., S. 382 oben. [3]) Der Zusammenhang mit der Oberflächenleitfähigkeit ist besonders klar in der ursprünglichen Theorie von DEBYE und HÜCKEL [Physik. Z. **24** (1923) 310], wo die BROWNsche Bewegung noch unberücksichtigt blieb. Bei Kolloidteilchen braucht man ja diese nicht zu beachten, da sie ihre Ionenhüllen im wesentlichen mitnehmen.

glichen worden ist. Mit der LORENTZschen Korrektur ist die O.-L. $\chi_s = \chi_\omega - \chi_L$ oder für KCl bei 20° in Wasser

$$\chi_s = 7{\cdot}97 \cdot 10^{-7} \sqrt{C} / A_2 - 1) - 135 \cdot 10^{-7} C \text{ mho.}$$

Bei grossen C und A ist dann $|\chi_L| > |\chi_\omega|$, die Lösung in der Nähe des Kolloidions schlechter leitend als sonst, das zusätzliche Potential verstärkt also das angelegte Feld.

In Gleichung (24) soll dann χ_ω ebenfalls durch χ_s ersetzt werden; bei höheren Konzentrationen und kleineren ζ wird also die Elektrosmose durch das Zusatzfeld begünstigt und nicht abgeschwächt.

In einer Kapillare (oder einem Spalt) soll ähnlicherweise die gesamte O.-L. bei höheren Konzentrationen negativ, bei niedrigen positiv sein. MCBAIN, PEAKER und KING[1]) haben eine derartige Erscheinung zuerst beobachtet.

Bei dem Verfahren zur Messung der O.-L., das z. B. HEPBURN[2]) oder WHITE, URBAN und VAN ATTA[3]) anwandten, fällt aber die Wandkorrektur fast ganz heraus. Man misst nämlich zuerst den Widerstand R_1 des Spaltes, gefüllt mit einer konzentrierten Lösung, also bei verschwindend kleiner elektrokinetischer O.-L. und berechnet daraus den Widerstand R_v bei grosser Verdünnung nach der Formel $R_v / R_1 = \varkappa_1 / \varkappa_v$ ($\varkappa_1$ und $\varkappa_v$ sind die spezifischen Leitfähigkeiten der beiden Lösungen in grossen Gefässen). Da bei Berücksichtigung der Wandkorrektur beide $\varkappa$-Werte mit demselben Faktor zu multiplizieren wären [siehe Gleichung (22)], ist R_v tatsächlich derjenige Widerstand, den das System ohne elektrokinetische O.-L. hätte. Der gemessene Widerstand ist aber R_2, und man berechnet daraus $\varkappa_\omega$ nach der Gleichung

$$\frac{\varkappa_\omega}{\varkappa_v} = \frac{1/R_2 - 1/R_v}{1/R_v};$$

da in $\varkappa_v$ die Wandkorrektur nicht einbegriffen ist, ist ($\varkappa_v$ und) der so ermittelte Wert von $\varkappa_\omega$ zu gross und zwar im Verhältnis $2\chi_L/l$ zu $\varkappa_v$ (siehe S. 214, Anm. 2). Da $\chi_L \approx 10^{-7}\,\varkappa$ und l in der Regel grösser als 10^{-5} cm ist, kann man den begangenen Fehler vernachlässigen. Hier soll also Tabelle 2 im ganzen Umfange gelten.

---

[1]) MACBAIN, J. W., PEAKER, C. R., KING, A. M., J. Amer. chem. Soc. **51** (1929) 3303. [2]) HEPBURN, H. C., Proc. physic. Soc. **38** (1926) 363. [3]) WHITE, H. L., URBAN, F., VAN ATTA, E. A., J. physic. Chem. **36** (1932) 1381.

Neubestimmung thermischer Dissoziationsgleichgewichte von anorganischen Verbindungen. IV.

Bestimmung der Dissoziationsgleichgewichte von Strontium- und Bariumhydroxyd mittels Hochtemperaturvakuumwaage.

Von

Setsurô Tamaru und Kengo Siomi.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 14. 9. 34.)

Der Gleichgewichtsdruck der thermischen Dissoziation von Strontiumhydroxyd und Bariumhydroxyd wurde mittels einer Hochtemperaturvakuumwaage von beiden Seiten des Gleichgewichtes und mit Hydroxyd—Oxyd-Gemisch, dessen Zusammensetzung fast den ganzen Bereich deckt, neu bestimmt. Es wurde auch zahlenmässig gezeigt, dass der Druck des $BaO-Ba(OH)_2$-Gemisches von der Zusammensetzung desselben abhängt, weil sich dabei eine flüssige oder feste Lösung bildet, je nachdem die Hydroxydmenge gross oder klein ist.

Einleitung.

Die vorliegende Mitteilung ist eine Fortsetzung der früheren[1]) und behandelt die thermische Dissoziation des Strontium- und Bariumhydroxydes. Die Apparatur und Arbeitsweise waren genau dieselben wie die in der letzten Mitteilung beschriebenen und deshalb gilt hier auch dieselbe Messgenauigkeit.

Über den thermischen Zerfall des Strontium- und Bariumhydrooxydes liegen schon Untersuchungen von Johnston[2]) vor, von denen aber eine weitere sorgfältige Nachprüfung aus verschiedenen Gründen wünschenswert ist.

Das benutzte Strontiumoxyd wurde aus sorgfältig gereinigtem Strontiumcarbonat, das Bariumoxyd aus ebenso gereinigtem Bariumnitrat, durch Erhitzung im Vakuum auf der Waage selbst hergestellt und die beiden waren frei von Magnesium, Calcium und Strontium. Da das Bariumnitrat noch eine nicht leicht zu entfernende unbestimmte kleine Menge von Feuchtigkeit enthielt und zu der Bildung einer unbestimmten Menge von Hydroxyd nebst Oxyd Anlass gab, so wurde der Bariumgehalt der Versuchsprobe durch direkte Analyse nach

[1]) Tamaru, S., Siomi, K. und Adati, M., Z. physik. Chem. (A) **157** (1931) 447; Tamaru, S. und Siomi, K., Z. physik. Chem. (A) **159** (1932) 227; **161** (1932) 421.
[2]) Johnston, J., Z. physik. Chem. **62** (1908) 330.

Beendigung einer Reihe von Gewichts- und Druckbestimmungen ermittelt. Der Angriff des Platingefässes durch $Ba(OH)_2$ während des Versuches war zwar deutlich, doch war die Platinmenge kaum wägbar. Die beiden Versuchsstoffe waren so reaktionsfähig und das Gleichgewicht stellte sich so rasch ein, dass es durch statische Methode leicht von beiden Reaktionsrichtungen genau ermitteln liess.

Messergebnisse mit Strontiumhydroxyd.

Die Messergebnisse mit Strontiumhydroxyd sind in Tabelle 1 und Fig. 1 angegeben. Mangels Kenntnis der spezifischen Wärmen der beteiligten Stoffe im Gesamtbereich der Versuchstemperatur sind wir hier nicht imstande, die Messergebnisse thermodynamisch zu behandeln; wir begnügen uns vorläufig damit, dass sie sich genügend gut, wie aus den Zahlen der sechsten und siebenten Spalte der Tabelle ersichtlich, durch eine zweigliedrige Formel

$$\log p = -\frac{25190}{4{\cdot}575\,T} + 8{\cdot}531$$

ausdrücken lassen, wobei die Wärmetönung zwischen 390° und 670° C konstant und etwa zu 25190 cal/Mol angenommen wurde, was mit 17100 cal/Mol von Berthelot[1]), 17700 cal/Mol von Thomsen[2]) und 19840 cal/Mol von de Forcrand[3]), alle die Reaktionswärme mit flüssigem Wasser bei gewöhnlicher Temperatur, also umgerechnet für Reaktionswärme mit dampfförmigem Wasser gewöhnlicher Tempe-

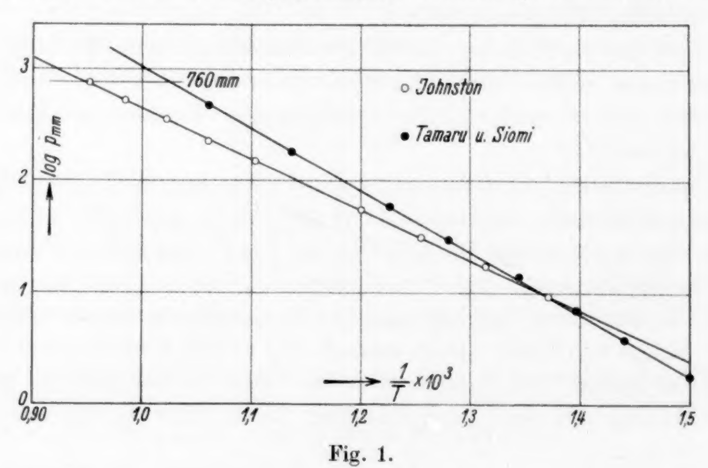


Fig. 1.

[1]) Berthelot, Thermochemie II, 1897. [2]) Thomsen, Thermochem. Untersuch. III, 1883. [3]) de Forcrand, Ann. Chim. Physique (8) 15 (1908) 489.

ratur rund 29000 cal/Mol, wohl vereinbar ist. Die aus JOHNSTONschen Messergebnissen berechnete entsprechende Wärmetönung bei höheren Temperaturen beträgt aber nur rund 20000 cal/Mol.

Tabelle 1. Dissoziationsdruck des Strontiumhydroxydes.

Vers.-Nr.	Temperatur °C	Dissoziationsdruck gef. mm *Hg*	Reaktionsrichtung	Molenbruch der Masse $\frac{SrO}{SrO + Sr(OH)_2}$	Dissoziationsdruck ber. mm *Hg*	Abweichung (ber. — gef.) ausgedrückt in Temp.
1	393·5	1·80	Assoziation	0·305	1·87	+ 1·4
2	395·5	1·83	Dissoziation	0·762	1·97	+ 2·8
3	421·6	3·84	Assoziation	0·415	4·03	+ 1·9
4	422·6	3·96	Dissoziation	0·755	4·14	+ 1·8
5	443·3	7·23	„	0·476	7·00	— 1·3
6	444·3	7·45	Assoziation	0·393	7·18	— 1·5
7	470·3	14·12	„	0·254	13·31	— 2·5
8	472·3	15·00	Dissoziation	0·786	13·94	— 3·1
9	508·5	31·70	Assoziation	0·423	30·64	— 1·6
10	508·5	31·42	Dissoziation	0·711	30·64	— 1·2
11	542·0	59·85	„	0·836	58·34	— 1·3
12	543·0	61·38	Assoziation	0·762	60·84	— 0·4
13	606·4	188·0	„	0·503	186·5	— 0·5
14	608·4	190·1	Dissoziation	0·636	192·6	+ 0·8
15	669·3	479·2	Assoziation	0·403	487·2	+ 1·2
16	669·3	475·3	Dissoziation	0·717	487·2	+ 1·8
17	(701)[1]	(760·0)	—	—	760·0	—

Messergebnisse mit Bariumhydroxyd.

Wie aus den unten angegebenen Messergebnissen ersichtlich, nimmt Bariumhydroxyd eine gesonderte Stelle unter den Hydroxyden der Erdalkalimetalle ein, es schmilzt schon unterhalb Rotglühhitze, bildet eine flüssige bzw. feste Lösung mit Bariumoxyd, je nachdem das letztere wenig oder viel beigemengt ist, und gibt dementsprechend einen mit der Zusammensetzung veränderlichen, aber doch definierten Wasserdampfdruck. Da der allgemeine Sachverhalt der Messergebnisse bei allen versuchten Temperaturen fast derselbe ist, so wollen wir unten in Fig. 2 ein Beispiel davon näher beschreiben. Erstens wächst, wie aus der Figur ersichtlich, der Wasserdampfdruck plötzlich stark an, sobald der Wassergehalt des zu untersuchenden Stoffes den Punkt $H_2O \cdot BaO$ überschreitet; zweitens bleibt der Gleichgewichtsdruck an der anderen Seite desselben Punktes bei geringer

[1]) Extrapoliert.

Entwässerung fast konstant, was $Ca(OH)_2$ und $Sr(OH)_2$ ähnelt, doch sinkt er bald mit der weiteren Entwässerung so stark, dass er bei etwa 15 ~ 25 Molproz. Wassergehalt eine starke Neigung zeigt. Drittens hängt der Gleichgewichtswert von der Reaktionsrichtung ab, und zwar fällt er von der Dissoziationsrichtung her immer kleiner aus und erweckt den Eindruck, als ob eine Hysteresiserscheinung vorliege. Diese Unstimmigkeit ist unbeträchtlich, solange der Stoff eine $Ba(OH)_2$ naheliegende Zusammensetzung hat und bei der untersuchten Temperatur flüssig bleibt. In Anbetracht der Tatsache, dass diese Hysteresiserscheinung dort stark eintritt, wo der zu untersuchende Stoff fest ist und dass sich die Restfeuchtigkeit (etwa 8 %) durch einfaches

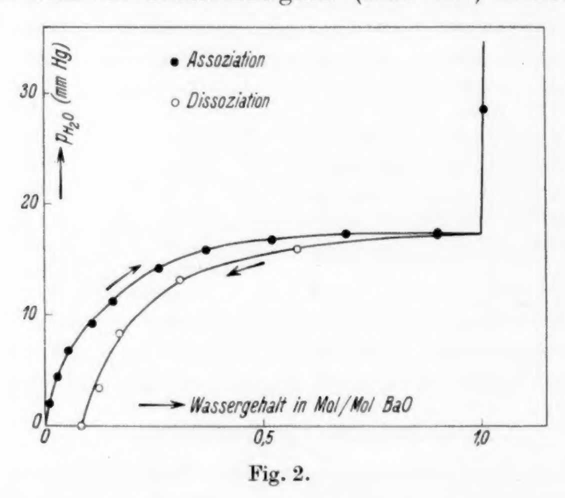


Fig. 2.

Evakuieren nicht mehr entfernen lässt, ist der Grund dieser Erscheinung wohl darin zu suchen, dass die Diffusion des gebundenen Wassers innerhalb der festen Bariumoxydmasse äusserst langsam vor sich geht und sich die Oberfläche der Masse verschieden verhält, je nachdem sie Wasser aufnimmt oder verliert. Wir geben unten tabellenmässig diesen Gleichgewichtsdruck nebst entsprechender Zusammensetzung der Masse bei verschiedenen untersuchten Temperaturen. Der Zerfallsdruck des reinen Bariumhydroxydes bei verschiedenen Temperaturen ist in Tabelle 3 und Fig. 3 zusammengestellt, wobei der berechnete Wert aus der empirischen Formel

$$\log p = -\frac{25100}{4{\cdot}575\,T} + 6{\cdot}906$$

stammt und den gefundenen annähernd wiedergibt.

Tabelle 2. Dissoziationsdruck des $BaO + Ba(OH)_2$-Gemisches.

Versuchstemp. 744·6° C			Versuchstemp. 691·7° C			Versuchstemp. 652·3° C		
Wassergehalt der Masse (Gesamtmolenzahl Wasser: Gesamtmolenzahl *Ba*-Verbindung)	Gleichgewichtsdruck		Wassergehalt der Masse (Gesamtmolenzahl Wasser: Gesamtmolenzahl *Ba*-Verbindung)	Gleichgewichtsdruck		Wassergehalt der Masse (Gesamtmol Wasser: Gesamtmol *Ba*-Verbindung)	Gleichgewichtsdruck	
	von Assoz.-Richtung her erreicht (mm *Hg*)	von Dissoz.-Richtung her erreicht (mm *Hg*)		von Assoz.-Richtung her erreicht (mm *Hg*)	von Dissoz.-Richtung her erreicht (mm *Hg*)		von Assoz.-Richtung her erreicht (mm *Hg*)	von Dissoz.-Richtung her erreicht (mm *Hg*)
0·007	4·12	—	0·007	2·00	—	0·007	1·94	—
0·035	9·05	—	0·028	4·44	—	0·042	3·70	—
0·077	—	0·00	0·049	6·80	—	0·084	—	0·00
0·084	—	1·03	0·077	—	0·00	0·134	5·06	—
0·092	16·33	—	0·084	—	0·62	0·190	—	4·74
0·134	—	8·25	0·106	9·18	—	0·268	6·96	—
0·204	—	18·39	0·127	—	3·40	0·359	7·58	—
0·366	29·88	—	0·162	11·10	—	0·465	—	7·66
0·402	—	27·63	0·169	—	8·30	0·535	8·44	—
0·620	32·27	—	0·261	14·26	—	0·662	—	8·48
0·690	—	31·86	0·310	—	13·32	0·775	8·91	—
0·909	32·73	—	0·366	15·88	—	0·852	—	9·00
0·923	—	32·60	0·521	16·90	—	0·929	9·11	—
1·000	32·8 [1]	32·8 [1]	0·577	—	16·02	1·000	(9·12) [1]	(9·12) [1]
			0·690	17·30	—	1·007	23·2	—
			0·902	17·44	17·08	1·011	30·8	—
			1·000	(17·44) [1]	(17·25) [1]			
			1·007	28·6	—			

617·3° C			584·9° C		
Wassergehalt der Masse (Gesamtmol Wasser: Gesamtmol *Ba*-Verbindung)	Gleichgewichtsdruck		Wassergehalt der Masse (Gesamtmol Wasser: Gesamtmol *Ba*-Verbindung	Gleichgewichtsdruck	
	von Assoz.-Richtung her erreicht (mm *Hg*)	von Dissoz.-Richtung her erreicht (mm *Hg*)		von Assoz.-Richtung her erreicht (mm *Hg*)	von Dissoz.-Richtung her erreicht (mm *Hg*)
0·014	1·16	—	0·035	1·74	—
0·035	2·22	—	0·070	2·08	—
0·091	—	0·00	0·084	—	0·00
0·113	3·32	—	0·120	—	1·38
0·183	3·96	—	0·169	—	1·90
0·268	4·44	—	0·190	2·84	—
0·303	—	4·08	0·282	3·18	—
0·388	4·86	4·60	0·289	—	2·62
0·542	5·12	—	0·402	—	2·86
0·563	—	4·96	0·472	3·36	—
0·725	—	5·18	0·493	—	3·08

[1]) Extrapoliert.

Tabelle 2 (Fortsetzung).

617·3° C			584·9° C		
Wassergehalt der Masse (Gesamtmol Wasser : Gesamtmol *Ba*-Verbindung	Gleichgewichtsdruck		Wassergehalt der Masse (Gesamtmol Wasser : Gesamtmol *Ba*-Verbindung	Gleichgewichtsdruck	
	von Assoz.-Richtung her erreicht (mm *Hg*)	von Dissoz.-Richtung her erreicht (mm *Hg*)		von Assoz.-Richtung her erreicht (mm *Hg*)	von Dissoz.-Richtung her erreicht (mm *Hg*)
0·775	5·20	—	0·662	3·44	—
0·902	—	5·26	0·775	—	3·30
0·916	5·28	—	0·867	3·46	—
1·000	(5·28)[1]	(5·28)[1]	0·929	—	3·34
1·007	19·3	18·6	0·993	—	3·40
1·011	25·3	—	1·000	(3·46)[1]	(3·41)[1]
			1·007	14·2	14·1
			1·011	22·8	—
553·8°			514·9°		
			0·021	0·40	—
0·014	0·48	—	0·099	—	0·14
0·099	—	0·44	0·120	0·56	—
0·141	1·42	—	0·204	—	0·56
0·324	1·72	—	0·317	0·66	—
0·456	—	1·70	0·373	—	0·64
0·521	1·80	—	0·500	0·72	—
0·669	—	1·76	0·620	—	0·70
0·824	1·86	—	0·718	0·74	—
0·831	—	1·84	0·874	0·74	—
0·993	—	1·86	0·909	0·76	0·72
1·000	(1·86)[1]	(1·86)[1]	1·000	(0·76)[1]	(0·73)[1]
1·007	8·5	9·1	1·007	8·7	7·9
1·014	23·5	—	1·014	21·3	—

Tabelle 3.

Dissoziationsdruck des reinen $Ba(OH)_2$.

Vers.-Nr.	Temperatur °C	Dissoziationsdruck (gef.) mm *Hg*	Dissoziationsdruck (ber.) mm *Hg*	Abweichung (ber. — gef.) in Temperatur ausgedrückt
1	745	32·8	32·91	+ 0·3
2	692	17·35	16·63	— 2·4
3	652	9·12	9·44	+ 2·3
4	617	5·28	5·52	+ 2·6
5	585	3·44	3·25	— 3·2
6	554	1·86	1·87	+ 0·3
7	515	0·75	0·88	(+ 7·7)

[1]) Extrapoliert.

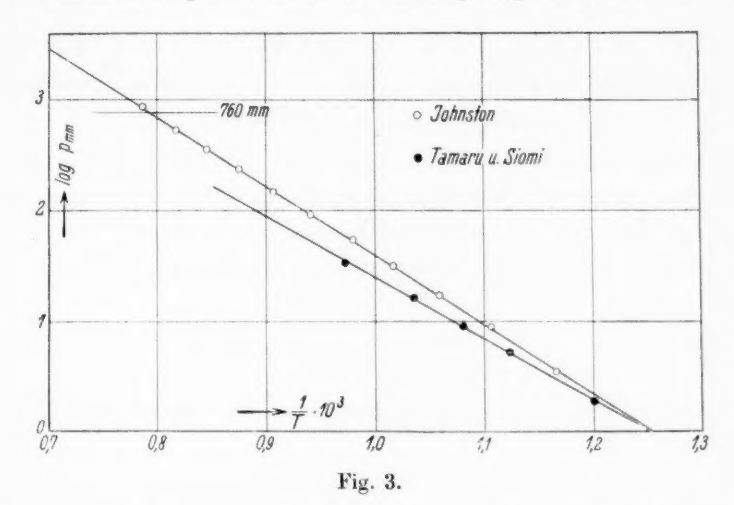


Fig. 3.

Vergleicht man unsere Messergebnisse mit denen von JOHNSTON, so findet man, dass die unserigen kleiner sind, und dass sich die berechnete Wärmetönung der Reaktion aus diesen zu etwa 25100 cal/Mol, aus der JOHNSTONschen aber zu etwa 27800 cal/Mol ergibt. Die Reaktionswärme von *BaO* mit flüssigem Wasser bei gewöhnlicher Temperatur wurde von BERTHELOT[1]) zu 17600 cal/Mol und von THOMSEN[2]) zu 22260 cal/Mol gefunden, woraus sich als Reaktionswärme mit dampfförmigem Wasser bei gewöhnlicher Temperatur 28100 cal/Mol bzw. 32800 cal/Mol ergibt. Die grosse Unsicherheit, die sich an diese zwei sehr unterschiedlichen Angaben von Wärmetönung knüpft, nebst der Unkenntnis der Schmelzwärme des Bariumhydroxydes bei hohen Temperaturen, verhindert uns an einer weiteren thermodynamischen Diskussion dieser Frage.

Zusammenfassung.

Es wurde der Gleichgewichtsdruck der thermischen Dissoziation von Strontiumhydroxyd und Bariumhydroxyd im Temperaturbereich von 390° bis 670° C für das erste und von 500° bis 750° C für das letzte mittels einer Hochtemperaturvakuumwaage neu bestimmt, und zwar bei jeder Temperatur von beiden Seiten des Gleichgewichtes und mit Hydroxyd–Oxyd-Gemisch, dessen Zusammensetzung fast den ganzen Bereich deckt und gefunden, dass

[1]) BERTHELOT, Thermochemie II, 1897. [2]) THOMSEN, Thermochem. Untersuch. III, 1883.

1. der Dissoziationsdruck des Strontiumhydroxydes sich durch eine empirische Formel

$$\log p = -\frac{25190}{4{,}575\,T} + 8{,}531$$

gut wiedergeben lässt;

2. der Druck von der Zusammensetzung der festen Phase unabhängig ist, und deshalb sich weder Verbindung noch eine feste Lösung von Strontiumoxyd und -hydroxyd im untersuchten Temperaturbereich bildet;

3. die Temperatur, bei der der Dissoziationsdruck des Strontiumhydroxydes 1 Atm. erreicht, 701° C ist;

4. der Dissoziationsdruck des reinen Bariumhydroxydes sich durch eine empirische Formel

$$\log p = -\frac{25100}{4{,}575\,T} + 6{,}906$$

gut wiedergeben lässt;

5. der Druck des Bariumoxyd—Hydroxyd-Gemisches von der Zusammensetzung desselben abhängt, und zwar sich stark mit der fortschreitenden Dissoziation vermindert, weil sich dabei eine flüssige oder feste Lösung bildet, je nachdem die Hydroxydmenge gross oder klein ist;

6. der Druck des Bariumoxyd—Hydroxyd-Gemisches nicht nur von der Zusammensetzung desselben und von der Temperatur, sondern auch von der Reaktionsrichtung abhängt. Es wurde ferner eine Erklärung für den Grund dieser scheinbaren Hysteresiserscheinung angegeben.

Der Japanischen Gesellschaft für Förderung der Wissenschaft sind wir für Gewährung der Mittel zum Dank verpflichtet.

Tokio-Ookayama, Physikal.-chem. Labor. der Techn. Hochschule.
Juni 1934.

Neubestimmung thermischer Dissoziationsgleichgewichte von anorganischen Verbindungen. V.

Bestimmung der Dissoziationsgleichgewichte von Hydraten des Strontium- und Bariumhydroxyds mittels Hochtemperaturvakuumwaage.

Von

Setsurô Tamaru und Kengo Siomi.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 14. 9. 34.)

Der Gleichgewichtsdruck der thermischen Dissoziation der Hydrate von $Sr(OH)_2$ und $Ba(OH)_2$ wurde mittels einer Hochtemperaturvakuumwaage von beiden Seiten des Gleichgewichtes neu bestimmt. Es wurde gezeigt, dass die alten Angaben über Hydrate $Sr(OH)_2 \cdot 2\,H_2O$, $Ba(OH)_2 \cdot 3\,H_2O$ und $Ba(OH)_2 \cdot 16\,H_2O$ nicht zu bestätigen sind, dass das Gleichgewicht zwischen $Sr(OH)_2 \cdot 8\,H_2O$ und $Sr(OH)_2 \cdot H_2O$ bzw. $Ba(OH)_2 \cdot 8\,H_2O$ und $Ba(OH)_2 \cdot H_2O$ leicht ermitteln lässt, aber dasselbe zwischen $Sr(OH)_2 \cdot H_2O$ und $Sr(OH)_2$ bzw. $Ba(OH)_2 \cdot H_2O$ und $Ba(OH)_2$ nicht, weil die gegenseitige Diffusion von je beiden festen Komponenten äusserst langsam vor sich geht und die stark von der Reaktionsrichtung abhängigen Gleichgewichtswerte ergeben.

Einleitung.

Neben den Gleichgewichtsbestimmungen $Sr(OH)_2 \rightleftarrows SrO + H_2O$ und $Ba(OH)_2 \rightleftarrows BaO + H_2O$ wurden noch diejenigen der Hydrate derselben Hydroxyde ausgeführt. Wohlbekannt sind die Hydrate: $Sr(OH)_2 \cdot 8\,H_2O$, $Sr(OH)_2 \cdot H_2O$; $Ba(OH)_2 \cdot 8\,H_2O$ und $Ba(OH)_2 \cdot H_2O$. Ferner wurden noch beschrieben $Sr(OH)_2 \cdot 2\,H_2O$ von Müller-Erzbach[1]), $Ba(OH)_2 \cdot 3\,H_2O$ von Bauer[2]), $Ba(OH)_2 \cdot 16\,H_2O$ von Artus[3]). Ausserdem hat Johnston[4]) die Gleichgewichtswerte der Reaktionen

$$Sr(OH)_2 \cdot 8\,H_2O \rightleftarrows Sr(OH)_2 \cdot 2\,H_2O + 6\,H_2O$$
$$Sr(OH)_2 \cdot 2\,H_2O \rightleftarrows Sr(OH)_2 \cdot H_2O + H_2O$$
$$Ba(OH)_2 \cdot 16\,H_2O \rightleftarrows Ba(OH)_2 \cdot 8\,H_2O + 8\,H_2O$$
$$Ba(OH)_2 \cdot 8\,H_2O \rightleftarrows Ba(OH)_2 \cdot H_2O + 7\,H_2O$$

angegeben, deren Nachprüfung aber wünschenswert erscheint. Die Apparatur und Arbeitsweise unserer Neubestimmung und die Messgenauigkeit der Versuchsergebnisse sind wesentlich dieselben wie die der letzten Mitteilung.

[1]) Müller-Erzbach, Ber. dtsch. chem. Ges. **20** (1887) 1628. [2]) Bauer, Z. angew. Ch. **16** (1903) 341. [3]) Artus, J. prakt. Chem. (1) **6** (1835) 172. [4]) Johnston, Z. physik. Chem. **62** (1908) 333.

Dissoziation der Strontiumhydroxydhydrate.

Indem man eine Menge des reinen Strontiumcarbonats in einer Hochtemperaturvakuumwaage durch Glühen und Evakuieren in Strontiumoxyd verwandelte und dann Wasserdampf einführte, war man imstande, die Hydratationsgeschwindigkeit bei beliebigem Wasserdampfdruck, oder die Entwässerungskurve bei bestimmter Sauggeschwindigkeit zu verfolgen. Ferner liess sich die genaue Dissoziationsdruckmessung in weit ausgedehntem Bereich der Zusammensetzung der festen Phase von beiden Seiten des Gleichgewichtes bei konstanter Temperatur leicht ausführen. Es ergab sich in dieser Weise, dass $Sr(OH)_2 \cdot 8\ H_2O$ keine merkliche Neigung besitzt, weiteres Wasser zu binden, dass der Wasserdampfdruck bei konstanter Temperatur im Gesamtbereich $Sr(OH)_2 \cdot 8\ H_2O$ bis $Sr(OH)_2 H_2O$ konstant ist und deshalb ausser diesen beiden kein anderes beständiges Hydrat, wie das von Johnston angegebene $Sr(OH)_2 \cdot 2\ H_2O$, existiert. Die Gleichgewichtseinstellung wird allerdings langsamer, je weiter die Entwässerung fortschreitet, wohl weil die Diffusion des gebundenen Wassers (d.h. des $Sr(OH)_2 \cdot 8\ H_2O$) in der festen Phase von $Sr(OH)_2 \cdot H_2O$ erschwert wird. Der Zerfalldruck des $Sr(OH)_2 \cdot 8\ H_2O$ bei verschiedenen Temperaturen ist in Tabelle 1 zusammengestellt, wobei der berechnete Wert aus der empirischen Formel

$$\log p\,(\mathrm{mm}) = -\frac{13200}{4{\cdot}575\,T} + 10{\cdot}80$$

stammt und den gefundenen annähernd wiedergibt. Die berechnete Wärmetönung für die Reaktion von 1 Mol dampfförmigen Wassers beträgt also 13·2 kcal, was umgerechnet für 1 Mol flüssigen Wassers 2·7 kcal entspricht. Die Lösungswärme des Hydrates $Sr(OH)_2 \cdot 8\ H_2O$ beträgt

Tabelle 1.

Dissoziationsdruck $Sr(OH)_2 \cdot 8\ H_2O \rightleftarrows Sr(OH)_2 \cdot H_2O + 7\ H_2O$.

Vers.-Nr.	Temperatur °C	Gleichgewichtsdruck (mm Hg)		
		Von der Assoz. her erreicht	Von der Dissoz. her errreicht	Berechnet
1	0	1·6	1·6	1·7
2	10·1	4·2	4·1$_5$	4·1
3	22·0	9·2	9·1	9·1
4	26·9	15·4	15·2$_5$	15·3
5	35·1	27·5	27·4	27·5
6	40·3	40·0	38·9$_5$	39·6

nach THOMSEN[1]) $-14\cdot60$ kcal und nach BERTHELOT[2]) $-15\cdot08$ kcal, während die des $Sr(OH)_2 \cdot H_2O$ nach DE FORCRAND[3]) $-5\cdot26$ kcal beträgt, somit erhält man:

$$Sr(OH)_2 \cdot H_2O + 7\,H_2O = Sr(OH)_2 \cdot 8\,H_2O + 19\cdot86 \text{ kcal bzw. } 20\cdot34 \text{ kcal.}$$

Für die Reaktion von 1 Mol Wasser berechnet sich die Wärmetönung also 2·84 kcal bzw. 2·91 kcal, was mit unserem Wert 2·7 kcal gut vereinbar ist. Demgegenüber berechnet sich aus JOHNSTONS Daten der Dissoziationsbestimmung die Wärmetönung für 1 Mol dampfförmigen Wassers rund 4·7 kcal, umgerechnet für 1 Mol flüssigen Wassers etwa $-5\cdot8$ kcal, was gänzlich mit dem bekannten thermochemischen Daten unvereinbar ist.

Die genaue Gleichgewichtsbestimmung der Reaktion

$$Sr(OH)_2 \cdot H_2O = Sr(OH)_2 + H_2O$$

gelang uns nicht, da wie bei allen ähnlichen stark entwässerten festen Stoffen die Einstellung des Gleichgewichts durch äusserst langsame gegenseitige Diffusion beider festen Phasen erschwert wird, was sich experimentell dadurch äussert, dass die gefundenen Werte des Dissoziationsdruckes von der Reaktionsrichtung stark abhängen.

Dissoziation der Bariumhydroxydhydrate.

Durch Glühen und Evakuieren von gereinigtem Bariumnitrat in einer Hochtemperaturvakuumwaage und durch Einführung von Wasserdampf in das System bei Zimmertemperatur liess sich die Existenz von $Ba(OH)_2 \cdot 8\,H_2O$ und $Ba(OH)_2 \cdot H_2O$ leicht bestätigen, aber nicht die von etwa $Ba(OH)_2 \cdot 3\,H_2O$ oder $Ba(OH)_2 \cdot 12\,H_2O$. Der Zerfallsdruck des $Ba(OH)_2 \cdot 8\,H_2O$ bleibt bei konstanter Temperatur im Gesamtbereich der Zusammensetzung

$$Ba(OH)_2 \cdot 8\,H_2O - Ba(OH)_2 \cdot H_2O$$

konstant und ist in Tabelle 2 zusammengestellt, wobei der berechnete Wert aus der empirischen Formel

$$\log p\,(\text{mm}) = -\frac{13600}{4\cdot575\,T} + 10\cdot840$$

stammt und den gefundenen annähernd wiedergibt. Die berechnete Wärmetönung für die Reaktion von 1 Mol dampfförmigen Wassers beträgt also 13·6 kcal, oder für 1 Mol flüssigen Wassers 3·1 kcal. Aus

---

[1]) THOMSEN, Thermochem. Untersuchungen Bd. 2, 1882. [2]) BERTHELOT, Ann. Chim Physique **1875**, 5. [3]) DE FORCRAND, C. R. Acad. Sci. Paris **147** (1908) 165.

thermochemischen Daten für die Lösungswärme des $Ba(OH)_2 \cdot 8\,H_2O$ (nach THOMSEN[1]) 15·21 kcal, nach BERTHELOT[2]) 14·1 kcal) und für die des $Ba(OH)_2 \cdot H_2O$ (nach DE FORCRAND[3]) 7·06 kcal), lässt sich berechnen:

$Ba(OH)_2 \cdot H_2O + 7\,H_2O = Ba(OH)_2 \cdot 8\,H_2O + 22{\cdot}27$ kcal bzw. 21·1 kcal,

was für 1 Mol H_2O 3·18 kcal bzw. 3·02 kcal gleichkommt, also fast genau unserem Wert 3·1 kcal entspricht.

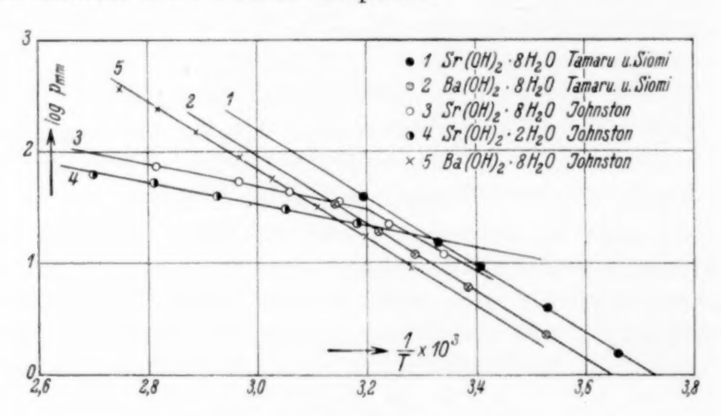


Tabelle 2.

Dissoziationsdruck $Ba(OH)_2 \cdot 8\,H_2O \rightleftarrows Ba(OH)_2 \cdot H_2O + 7\,H_2O$.

Vers.-Nr.	Temperatur °C	Gleichgewichtsdruck (mm Hg)		
		Von der Assoz. her erreicht	Von der Dissoz. her erreicht	Berechnet
1	10·8	2·3	2·3	2·3
2	22·3	6·1	6·0₅	6·0
3	30·5	11·3	11·1₅	11·2
4	37·2	18·2	18·2	18·2
5	45·3	32·0₅	31·7	31·9

Die genaue Gleichgewichtsbestimmung der Reaktion

$$Ba(OH)_2 \cdot H_2O \rightleftarrows Ba(OH)_2 + H_2O$$

gelang uns aus demselben Grund wie bei der Dissoziation des

$$Sr(OH)_2 \cdot H_2O$$

nicht, obgleich die Dissoziation schon bei 30° merklich ist.

[1]) THOMSEN, Thermochem. Untersuchungen Bd. 2, 1882. [2]) BERTHELOT, Thermochimie Bd. 2, 1897. [3]) DE FORCRAND, C. R. Acad. Sci. Paris 147 (1908) 165.

Zusammenfassung.

Es wurde der Gleichgewichtsdruck der Dissoziation der Hydrate von $Sr(OH)_2$ und $Ba(OH)_2$ mittels einer Hochtemperaturvakuumwaage von beiden Seiten des Gleichgewichtes neu bestimmt und gefunden, dass

1. das Gleichgewicht

$$Sr(OH)_2 \cdot 8\, H_2O \rightleftarrows Sr(OH)_2 \cdot H_2O + 7\, H_2O$$

durch eine empirische Formel

$$\log p\,(\mathrm{mm}) = -\frac{13200}{4{\cdot}575\, T} + 10{\cdot}80,$$

2. und das Gleichgewicht

$$Ba(OH)_2 \cdot 8\, H_2O = Ba(OH)_2 \cdot H_2O + 7\, H_2O$$

durch eine ähnliche

$$\log p\,(\mathrm{mm}) = -\frac{13600}{4{\cdot}575\, T} + 10{\cdot}84$$

sich gut wiedergeben lässt.

3. Die nach diesen Formeln berechneten Wärmetönungen gut mit den kalorimetrisch gefundenen übereinstimmen.

4. Die alten Angaben über Hydrate

$$Sr(OH)_2 \cdot 2\, H_2O,\quad Ba(OH)_2 \cdot 3\, H_2O \text{ und } Ba(OH)_2 \cdot 16\, H_2O$$

nicht zu bestätigen sind.

5. Die Gleichgewichtswerte

$$Sr(OH)_2\, H_2O \rightleftarrows Sr(OH)_2 + H_2O$$

und

$$Ba(OH)_2\, H_2O \rightleftarrows Ba(OH)_2 + H_2O$$

stark von der Reaktionsrichtung abhängen, wohl durch sehr langsame gegenseitige Diffusion von je beiden festen Komponenten.

Der Japanischen Gesellschaft für Förderung der Wissenschaft, sind wir für Gewährung der Mittel zum Dank verpflichtet.

Tokio-Ookayama, Physikal.-chem. Labor. der Techn. Hochschule.
Juni 1934.

Beitrag zur Kenntnis der Gleichgewichtsverhältnisse fest—flüssig im Zweistoffsystem β-Naphthol—β-Naphthylamin.

Von

Konstanty Hrynakowski und Marja Szmytówna.

(Mit 8 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 22. 10. 34.)

Es wurde das Zweistoffsystem β-Naphthol—β-Naphthylamin untersucht. Die Neuaufnahme des Diagrammes, das bereits von anderen Autoren[1]) bearbeitet worden ist, unterscheidet sich dadurch von früheren Arbeiten, dass es eine Schmelz- und Erstarrungskurve mit einem Minimum bei der Temperatur 105˙5° und der Konzentration 87˙5% Mol β-Naphthylamin aufweist. Das Zweistoffsystem entspricht danach nach ROOZEBOOM dem III. Typus, da es lückenlose Isomorphie und ein Minimum der Schmelzkurve aufweist.

Während unserer Untersuchungen von Dreistoffsystemen organischer Komponenten beschäftigten wir uns mit dem System Naphthalin—β-Naphthol—β-Naphthylamin, bei dem im Zweistoffsystem Naphthalin—β-Naphthol[2]) Mischkristalle auftreten. Die Komponenten β-Naphthol (Strukturformel mit *OH*) und β-Naphthylamin (Strukturformel mit NH_2) erfüllen auch die Bedingungen, bei denen Mischkristallbildung auftreten kann, denn sie weisen chemische Analogie sowie ähnliche Molekelgrösse und -struktur auf.

Das Zweistoffsystem β-Naphthol—β-Naphthylamin wurde bereits zweimal untersucht, zuerst von L. VIGNON (1891), später von R. KREMANN und W. STROHSCHNEIDER (1918). Nach L. VIGNON[3]) tritt in diesem Zweistoffsystem eine Verbindung auf, deren Zusammensetzung 2 Mol β-Naphthylamin auf 1 Mol β-Naphthol, und deren Schmelzpunkt 68˙0° beträgt. R. KREMANN und W. STROHSCHNEIDER[4]) bestätigen die Existenz einer Verbindung in diesem System, jedoch von der Zusammensetzung 2 Mol β-Naphthol auf 1 Mol β-Naphthylamin; als Schmelztemperatur dieser Verbindung wird 120˙3° angegeben.

---

[1]) Loc. cit. [2]) RUDOLFI, Z. physik. Chem. **66** (1909) 722. [3]) VIGNON, LÉO, Bull. Soc. chim. **6** (1891) 656. [4]) KREMANN, ROBERT und STROHSCHNEIDER, WOLFGANG, Mh. Chem. **39** (1918) 349.

Fig. 1 zeigt das Diagramm des Systems nach R. KREMANN und W. STROHSCHNEIDER. Dem eutektischen Punkt der Verbindung mit β-Naphthylamin entspricht danach die Konzentration 88 Gewichtsproz. β-Naphthylamin und die eutektische Temperatur 104·0°, das Eutektikum der Verbindung mit β-Naphthol enthält 9 Gewichtsproz. β-Naphthylamin und schmilzt bei 115·0°.

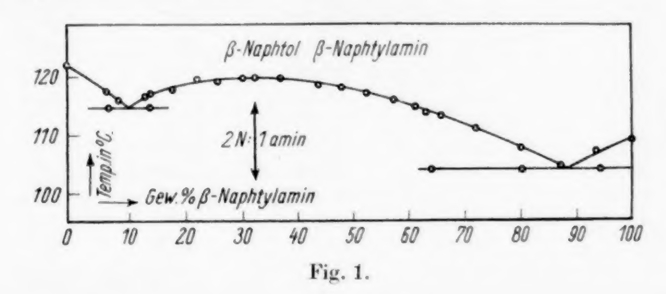


Fig. 1.

Bei der Bearbeitung unseres Dreistoffsystems benutzten wir zur Bestimmung des Zweistoffsystems β-Naphthol—β-Naphthylamin das Zahlenmaterial der Arbeit von R. KREMANN und W. STROHSCHNEIDER. Wir konnten jedoch die Kurve der sekundären Kristallisation nicht finden, die ihren Anfang im eutektischen Punkt des Zweistoffsystems β-Naphthol—β-Naphthylamin nehmen müsste, bei der Konzentration 9 Gewichtsproz. β-Naphthylamin und mit der Schmelztemperatur 115·0°. Da ausserdem die Erstarrungskurven der einzelnen Schmelzen ein Kristallisationsintervall aufwiesen, untersuchten wir von neuem das Zweistoffsystem β-Naphthol—β-Naphthylamin.

Wegen der Unterschiede unserer Ergebnisse und derer früherer Untersuchungen entschlossen wir uns, die Ergebnisse unserer Arbeit zu veröffentlichen.

Versuchsteil.

Zu unseren Untersuchungen benutzten wir je 3 g Substanz, die in einem Luftthermostat zum Schmelzen gebracht wurde. Die Temperatur der Umgebung des Thermostaten betrug 18° bis 20°. Während der Abkühlung der Schmelze wurde je 15 Sekunden ihre Temperatur notiert. Indem wir im Koordinatennetz die Zeitintervalle als Abszissen und die Temperaturen als Ordinaten eintrugen, erhielten wir die Erstarrungskurve der Schmelze. Fig. 2 ist die Erstarrungskurve der Schmelze mit 9 Gewichtsproz. β-Naphthylamin, die nach R. KREMANN und W. STROHSCHNEIDER dem Eutektikum der Verbindung

mit β-Naphthol entsprechen und die Kristallisationstemperatur 115·0° aufweisen sollte. Die mehrmals ausgeführte Untersuchung dieser Schmelze ergab die Kristallisationstemperatur 121·8° und ein Kristallisationsintervall bis 120·0°; die Kristallisationsdauer betrug 7 Minuten; in dieser Zeit erstarrte die Schmelze vollständig, wonach die weitere Abkühlung ziemlich schnell und ohne weitere Haltepunkte der Temperatur stattfand. Fig. 3 ist die Erstarrungskurve einer Schmelze

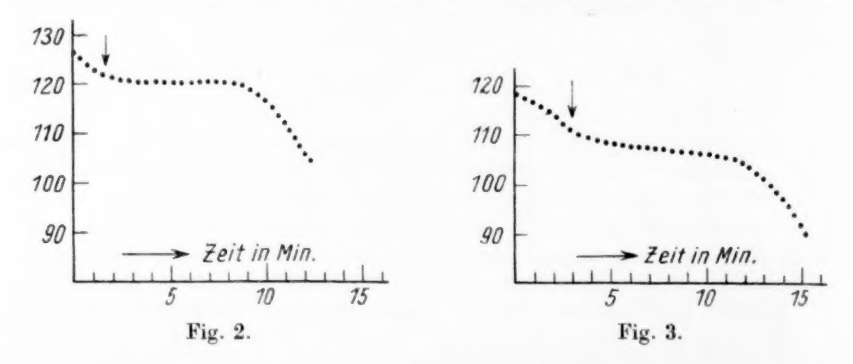


Fig. 2. Fig. 3.

von der Zusammensetzung 80·11 Molproz. β-Naphthylamin, aus der sich die ersten Kristalle bei 111·3° ausschieden; das Kristallisationsintervall reichte bis 105·5°.

Die einzelnen Gemische waren nach dem Schmelzen rotbraun, wobei die Farbe der Schmelzen mit wachsender Konzentration von β-Naphthylamin immer heller wurde. Kristallisation konnte leicht durch Reiben mit dem Mischer hervorgerufen werden, ein Überhitzen der Schmelze um 20° bis 30° über den Schmelzpunkt verursachte schon dunklere Färbung und Erniedrigung der Kristallisationstemperatur (Zersetzung).

Tabelle.

Zusammensetzung der Schmelze in Gramm β-Naphthol	β-Naphthylamin	% Mol β-Naphthylamin	Anfangstemperatur der Erstarrung in °C	Endtemperatur der Erstarrung in °C
3·00	—	—	121·8	—
2·85	0·15	5·03	121·5	120·5
2·73	0·27	9·06	121·8	120·0
2·70	0·30	10·06	122·3	120·0
2·55	0·45	15·09	122·7	120·0
2·40	0·60	20·11	122·3	120·0
2·25	0·75	25·13	122·7	119·5
2·10	0·90	30·15	122·8	118·8
1·95	1·05	35·16	122·8	118·8

Tabelle (Fortsetzung).

Zusammensetzung der Schmelze in Gramm β-Naphthol	β-Naphthylamin	% Mol β-Naphthylamin	Anfangstemperatur der Erstarrung in °C	Endtemperatur der Erstarrung in °C
1·80	1·20	40·17	123·0	118·0
1·65	1·35	45·17	123·0	117·8
1·50	1·50	50·17	122·8	116·3
1·35	1·65	55·175	122·0	115·0
1·20	1·80	60·17	121·2	112·0
1·05	1·95	65·16	120·5	108·3
0·90	2·10	70·14	119·0	107·0
0·75	2·25	75·13	115·3	105·5
0·60	2·40	80·11	111·3	105·5
0·45	2·55	85·09	109·4	105·5
0·30	2·70	90·06	108·7	105·5
0·15	2·85	95·06	110·5	106·5
—	3·00	100·00	112·0	—

Nach dieser Tabelle ist das Diagramm Fig. 4 gezeichnet. Die Anfangs- und Endtemperaturen der Kristallisation ergeben zwei Kurven mit einem Minimum bei der Temperatur 105·5° und der Konzentration 87·5% Mol β-Naphthylamin. Das System entspricht nach ROOZEBOOM[1]) dem III. Typus, da es bei lückenloser Isomorphie ein Minimum der Schmelzkurve aufweist.

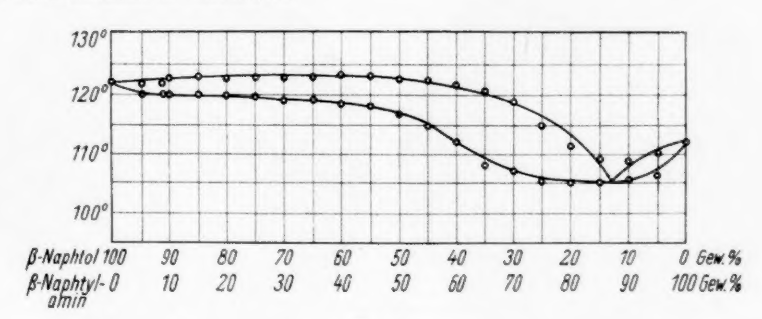


Fig. 4.

Die Schmelzen sind in Alkohol leicht löslich, es wollte uns jedoch nicht gelingen, grössere Kristalle zu optischen Messungen zu erhalten. Durch langsamere Abkühlung der flüssigen Schmelze im automatisch regulierbaren elektrischen Heiztisch, in den wir Gläser mit dünnen Schichten der flüssigen Schmelzen auf etwa 5 bis 6 Stunden bei 60·0° stellten, erhielten wir Kristalle, wie sie in Fig. 5 bis 8 dargestellt

[1]) ROOZEBOOM, Z. physik. Chem. **30** (1899) 385.

sind. Die photographischen Aufnahmen erfolgten bei gekreuzten Nicols. Wie aus ihnen ersichtlich ist, machen die Kristalle unter dem Mikroskop einen durchaus einheitlichen Eindruck.

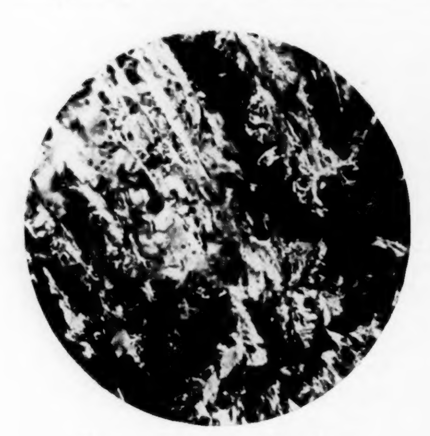


Fig. 5. Kristallinisch-reines β-Naphthol.



Fig. 6. Kristalle einer Schmelze mit 30·15% Mol β-Naphthylamin.



Fig. 7. Kristalle einer Schmelze mit 80·11% Mol β-Naphthylamin.



Fig. 8. Kristallinisch-reines β-Naphthylamin.

Poznań, Institut für pharmazeutische Chemie der Universität.

Innere Gleichgewichte und Oberflächengleichgewichte in heterogenen Systemen.

III. Über die Bedeutung der molekularen Struktur salzartiger Verbindungen für die Aufladungsadsorption an ihren Oberflächen.

Von

Ludwig Imre.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 15. 10. 34.)

1. Messungen über die Anlagerung des Pb^{2+}-Ions an Bariumsulfat und an schwerlöslichen Bleisalzen bei kleinen Adsorptivkonzentrationen ergaben das Resultat, dass das Adsorptionsvolumen (pro Einzelion) an der Oberfläche der untersuchten Salze in der Reihenfolge abnimmt:

Bariumsulfat > Bleisulfat > Bleichlorid > Bleijodid > (Bleibromid).

2. Die absoluten Zahlenwerte, die unmittelbar aus dem Experiment unter Verwendung des BOLTZMANNschen Verteilungssatzes sich für die elementaren Adsorptionsräume herleiten, sind um mehrere Grössenordnungen zu hoch, als dass sie als die wirklichen Grössen dieser Volumina angesehen werden könnten. Die Erklärung für diesen scheinbaren Widerspruch ergibt sich aus den allgemeinen Gesetzen der statistischen Mechanik, nach denen die LANGMUIR-HÜCKELsche Isothermengleichung in den hier behandelten Adsorptionssystemen nur unter der Voraussetzung angewandt werden kann, wenn man in diese Gleichung nicht das makroskopische Volumen der Lösung, sondern das viel kleinere Phasenvolumen der gelösten Moleküle einsetzt.

3. Betrachtungen über die relative Grösse des Adsorptionsvolumens an verschiedenen Gittern führten zu der Folgerung, dass hier dem polaren Charakter des Gitters eine ausschlaggebende Rolle zukommt: an stark polaren Gittern sind die Adsorptionsvolumina gross und umgekehrt. Diese Folgerung konnte an den experimentellen Befunden in qualitativer Hinsicht bestätigt werden.

In der vorangehenden Arbeit[1]) dieser Serie von Untersuchungen über die Adsorption von Ionen, die mit dem adsorbierenden Salz Mischkristalle bilden können, oder mit dem einen der Bestandteile desselben identisch sind (LOTTERMOSERsche Aufladungsadsorption, im folgenden auch als „Selbstadsorption" bezeichnet), konnte gezeigt werden, dass die Temperaturabhängigkeit einer solchen Adsorption bei „unendlich" geringen Adsorptivkonzentrationen durch den BOLTZMANNschen Verteilungssatz ausgedrückt werden kann:

$$\frac{X_0}{Y_0} = \frac{C}{V} \cdot e^{-E/RT}. \tag{1}$$

[1]) IMRE, L., Z. physik. Chem. (A) **164** (1933) 343.

Dabei bedeutet: X_0 = die adsorbierte, Y_0 = die in der Lösung gebliebene Menge des Adsorptivs, V = Volumen der Lösung, E = Adsorptionswärme, und C = eine, innerhalb eines ziemlich grossen Temperaturintervalls praktisch von der Temperatur unabhängige Konstante.

Diese letztere Grösse (C) ist bei der Gasadsorption gleich dem Gesamtadsorptionsvolumen (Δv) der Grenzschicht[1]), also dem Volumen, innerhalb dessen sich die Adsorptionskräfte bemerkbar machen. Es fragt sich nun, ob diese Gleichsetzung: $C = \Delta v$ auch bei unseren Lösungssystemen berechtigt ist. Ausgehend von dem einfachen Verteilungssatz: $\frac{X}{Y} = \frac{\Delta v}{V} \cdot e^{-E/RT}$ im Falle „unendlich" geringer Adsorptivkonzentrationen führt eine allgemeine statistische Überlegung bei der Gasadsorption zu der folgenden Isothermengleichung für grössere adsorbierte Mengen[2]):

$$\frac{Y}{X} = \frac{1}{z} \cdot Y + \frac{V}{z \cdot \delta v} e^{E/RT} \quad (2) \quad \text{oder} \quad \frac{c}{X} = \frac{1}{z} \cdot c + \frac{1}{z \cdot \delta v} \cdot e^{E/RT} \quad (2')$$

wo (δv) den von einem adsorbierten Teilchen in der Grenzschicht eingenommenen Elementarraum und (z) die Gesamtzahl solcher Elementarräume in der ganzen Adsorptionsschicht bedeutet. (Also: $z \cdot \delta v = \Delta v$.) ($c$ = Gleichgewichtskonzentration des Adsorptivs in der Lösung.) Analogerweise wird man die Existenz einer Isothermengleichung von der Form 2 auch bei unseren Lösungssystemen erwarten, wenn die obenerwähnte Konstante (C) als das Gesamtadsorptionsvolumen aufgefasst werden soll.

Als Grundlage für eine solche Isothermengleichung dient die Vorstellung, dass die Adsorptionsprozesse sich nur in bestimmten Bezirken der Grenzschicht (in unserem Falle der „Selbstadsorption" z. B. an den wachstumsfähigen Stellen der Oberfläche, wo das Gitter regelmässig weitergebaut werden kann) abspielen, und dass die adsorbierten Teilchen weder miteinander noch mit den in der Lösung gebliebenen Teilchen in Wechselwirkung treten. Diese Vorstellung ist bei geringen Adsorptivkonzentrationen berechtigt, sie trifft aber bei grösseren Konzentrationen im allgemeinen nicht mehr zu, aus Gründen, die weiter unten entwickelt werden sollen. Es sei also gleich hier betont, dass wir bei unseren Lösungssystemen die Gültigkeit von Gleichung 2 von vornherein nur im Gebiet von verhältnismässig kleinen Adsorptivkonzentrationen annehmen. Unter einer solchen Annahme ergibt sich

[1]) Hückel, E., Adsorption und Kapillarkondensation. Leipzig 1928. S. 61.
[2]) Hückel, E., loc. cit., S. 166.

aus dem Gang der Isothermen bei kleinen Adsorptivkonzentrationen die Zahl der möglichen Anlagerungsstellen. Bei Kenntnis dieser Zahl und der Adsorptionsenergie (E), sowie des Adsorptionsverhältnisses bei der Adsorptivkonzentration „unendlich“ klein (X_0/Y_0) ergibt sich nun auch der elementare Adsorptionsraum (δv) für ein adsorbiertes Ion. Ob nun dem Absolutwert der so erhaltenen Zahlen unmittelbar dieselbe Bedeutung wie im Falle der Gasadsorption beizulegen ist, und ob ihre relativen Grössenordnungen in irgendwelcher charakteristischen Beziehung zu den Eigenschaften der betrachteten Adsorptionssysteme stehen, sind die beiden Fragestellungen, die uns im folgenden in erster Linie beschäftigen sollen.

A. Experimenteller Teil.

Als adsorbierende Pulver wurden schwerlösliche Bleisalze und das Bariumsulfat gewählt, und als Adsorptiv das Pb^{2+}-Ion. (Mit dem Bariumsulfat gibt das Pb^{2+}-Ion Mischkristalle.) Die Adsorptionswerte des Pb^{2+}-Ions wurden derart bestimmt, dass das zu adsorbierende Bleisalz (in dieser Arbeit durchweg Bleinitrat) vor dem Adsorptionsversuch mit dem radioaktiven Bleiisotop ThB versetzt[1]), und dessen Verteilung zwischen fester und flüssiger Phase nach erfolgter Adsorption mit Hilfe radioaktiver Messmethoden festgestellt wurde.

Hinsichtlich der Einzelheiten der Arbeitsweise, sowie der Herstellung der adsorbierenden Präparate und der damit gesättigten Versuchslösungen sei auf frühere Arbeiten des Verfassers verwiesen[2]). Hier möge nur daran erinnert werden, dass die an der Oberfläche eines feinpulverigen Kristalls angelagerten Ionen mit fortlaufender Zeit auch in die tieferen Schichten des Kristalls hineindringen können. (Infolge der Umkristallisation des Adsorbens, bzw. der damit verknüpften Austauschprozesse zwischen den angelagerten Ionen und den tiefer liegenden Ionenschichten des Adsorbens.) Nun wollen wir in der vorliegenden Arbeit — entsprechend unserer obigen Problemstellung betreffend die aufladende Adsorption — nur die schnell erfolgende erste Anlagerung ins Auge fassen, wie diese in den früheren Arbeiten des Verfassers als die „erste Stufe“ des ganzen Oberflächenprozesses definiert worden ist. Um also die uns hier interessierende

---

[1]) Der Verfasser ist der Degea (Auer-) Gesellschaft für die Überlassung eines hochemanierenden Radiothorpräparates zwecks Abtrennung von ThB zu grossem Dank verpflichtet. [2]) Imre, L., Z. physik. Chem. (A) **164** (1933) 343. Daselbst auch weitere Literatur.

Aufladungsadsorption, d. h. die anfängliche Anlagerung genau feststellen zu können, musste für jeden einzelnen Punkt der Isothermen je eine Zeit-Adsorptionskurve aufgenommen werden derart, dass man die (mit der Zeit zunehmenden) Gesamtadsorptionswerte in verschiedenen Zeitpunkten bestimmte. Die (meist graphisch extrapolierten) Anfangspunkte solcher Zeit-Adsorptionskurven, wie diese auf Grund der in den Tabellen 1 bis 5 enthaltenen experimentellen Daten konstruiert worden sind, wurden als Zahlenwerte für die aufladende Adsorption für (X/Y) in die Isothermengleichung 2 eingesetzt.

Tabelle 1a[1]). Adsorption des Pb^{2+}-Ions an Bariumsulfat bei verschiedenen Bleinitratkonzentrationen[2]). Adsorbens: 0·5 g $BaSO_4$, Präparat B in 40 cm³ Lösung; $HNO_3 = 5 \cdot 10^{-3}$ norm.; Temperatur = 18° C.

Konzentration von $Pb(NO_3)_2$ in der Ausgangslösung in g Mol/Liter (c_0)	Zeit in Stunden	Adsorbierte Menge von Pb^{2+} in %	Anfängliche adsorbierte Menge (X) in %	In der Lösung gebliebene Menge (Y) in %	Konzentration von $Pb(NO_3)_2$ in der Lösung nach der Adsorption in g Mol/Liter (c)	$\frac{1}{V} \cdot \frac{Y}{X}$ in (Liter)$^{-1}$
„Unendlich" klein (ThB)	0·05 0·11 0·21	65·7 67·5 68·8	63·4	36·6	—	14·43
$2·50 \cdot 10^{-5}$	0·05 0·10 0·20	43·8 43·8 45·3	43·8	56·2	$1·405 \cdot 10^{-5}$	32·08
$5·00 \cdot 10^{-5}$	0·06 0·12 0·21	34·9 35·2 35·8	34·8	65·2	$3·260 \cdot 10^{-5}$	46·84
$1·25 \cdot 10^{-4}$	0·05 0·11 0·20	22·5 22·6 22·8	22·5	77·5	$0·966 \cdot 10^{-4}$	86·11
$2·50 \cdot 10^{-4}$	0·05 0·10 0·20	14·5 15·0 15·7	14·4	85·6	$2·140 \cdot 10^{-4}$	148·60
$5·00 \cdot 10^{-4}$	0·05 0·15 0·30	9·5 10·0 10·2	9·5	90·5	$4·525 \cdot 10^{-4}$	238·20
$2·50 \cdot 10^{-3}$	0·06 0·11 0·21	3·1 3·4 3·5	3·1	96·9	$24·225 \cdot 10^{-4}$	781·40

$$1/z = 13·06 \cdot 10^5 \text{ [g Mol]}^{-1}.$$

[1]) Ein Teil der in den Tabellen 1 bis 5 zusammengestellten Resultate wurde einer experimentellen Arbeit von Frl. Johanna v. Toperczer entnommen, die über die Einzelheiten der Versuchsanordnung und über weitere, hier noch nicht mitgeteilte Ergebnisse in ihrer Dissertation berichten wird.

[2]) In den Tabellen 1 bis 5 sind nur die Konzentrationen der „überschüssigen" Pb^{2+}-Ionen als von Null verschieden bezeichnet, das sind diejenigen Mengen des

Tabelle 1b. Adsorption des Pb^{2+}-Ions an Bariumsulfat bei verschiedenen Bleinitratkonzentrationen. Adsorbens: 0·2 g $BaSO_4$, Präparat C in 60 cm³ Lösung; $HNO_3 = 5 \cdot 10^{-3}$ norm.; Temperatur = 20° C.

Konzentration von $Pb(NO_3)_2$ in der Ausgangslösung in g Mol/Liter (c_0)	Zeit in Stunden	Adsorbierte Menge von Pb^{2+} in %	Anfängliche adsorbierte Menge (X) in %	In der Lösung gebliebene Menge (Y) in %	Konzentration von $Pb(NO_3)_2$ in der Lösung nach der Adsorption in g Mol/Liter (c)	$\frac{1}{V} \cdot \frac{Y}{X}$ in (Liter)$^{-1}$
„unendlich“ klein (Th B)	0·05 0·10 0·15 0·20 0·30 0·50 0·70 1·00 1·5 2·00	64·9 72·6 75·0 78·4 79·6 82·8 85·9 86·1 87·6 89·2	54·5	45·5	—	13·91
$1·018 \cdot 10^{-5}$	0·05 0·10 0·15 0·30 0·50	53·0 58·1 60·1 63·9 66·7	46·0	54·0	$0·550 \cdot 10^{-5}$	19·56
$2·545 \cdot 10^{-5}$	0·05 0·10 0·20 0·30 0·50	43·1 47·5 50·1 51·3 53·5	38·0	62·0	$1·578 \cdot 10^{-5}$	27·19
$3·818 \cdot 10^{-5}$	0·06 0·10 0·30 0·50	33·8 43·0 44·0 46·9	27·5	72·5	$2·768 \cdot 10^{-5}$	43·94

Pb^{2+}-Ions, die als Bleinitrat ausser den der entsprechenden Löslichkeit von $PbSO_4$ in der betreffenden Bleinitratlösung vorhandenen Pb^{2+}-Ionen in den Vorratslösungen (mit denen die Adsorptionsversuche durchgeführt wurden) enthalten waren. Diese Vorratslösungen wurden durch langes Schütteln der betreffend konzentrierten Bleinitratlösungen mit kleinen Mengen des adsorbierenden Salzes bei der betreffenden Temperatur hergestellt. Nun kommen diejenigen gelösten Pb^{2+}-Ionen, die der Löslichkeit des adsorbierenden Gitters in der Vorratslösung entsprechen, für die Adsorptionsisothermen nicht in Betracht, weil diese bei den im Adsorptionsgleichgewicht vor sich gehenden elementaren Anlagerungsprozessen immer in äquivalenten Mengen angelagert werden, wie das entgegengesetzt geladene Ion des Gitters, so dass die beiden Ionenarten an den Anlagerungsstellen das ursprüngliche Gitter regelmässig weiter bauen. Infolge der Anlagerung äquivalenter Mengen der kristallbildenden Ionen im Gleichgewicht ändert sich also weder die ursprüngliche Zahl der Anlagerungsstellen, noch die Struktur der Grenzschicht (wenigstens nicht innerhalb kurzer Zeiten, so lange die Umkristallisationseffekte die Korngrösse der Kristallteilchen noch nicht merklich verändern).

Tabelle 1b (Fortsetzung).

Konzentration von $Pb(NO_3)_2$ in der Ausgangslösung in g Mol/Liter (c_0)	Zeit in Stunden	Adsorbierte Menge von Pb^{2+} in %	Anfängliche adsorbierte Menge (X) in %	In der Lösung gebliebene Menge (Y) in %	Konzentration von $Pb(NO_3)_2$ in der Lösung nach der Adsorption in g Mol/Liter (c)	$\frac{1}{V} \cdot \frac{Y}{X}$ in (Liter)$^{-1}$
$5·09 \cdot 10^{-5}$	0·05	31·7	26·0	74·0	$3·768 \cdot 10^{-5}$	47·44
	0·10	36·0				
	0·15	37·8				
	0·20	38·2				
	0·30	40·2				
	0·50	42·25				
$1·018 \cdot 10^{-4}$	0·05	25·3	23·8	76·2	$7·759 \cdot 10^{-5}$	53·36
	0·10	25·8				
	0·15	26·8				
	0·20	27·3				
	0·30	28·4				
	0·50	29·7				
$2·545 \cdot 10^{-4}$	0·06	15·1	14·2	85·8	$21·836 \cdot 10^{-5}$	100·70
	0·10	15·0				
	0·15	16·3				
	0·30	16·65				
	0·50	16·5				

$1/z = 9·78 \cdot 10^5$ [g Mol]$^{-1}$.

Tabelle 2. Adsorption des Pb^{2+}-Ions an Bleisulfat bei verschiedenen Bleinitratkonzentrationen. Adsorbens: 1·5 g $PbSO_4$, Präparat B in 60 cm³ Lösung; $HNO_3 = 4 \cdot 10^{-3}$ norm.; Temperatur = 20° C.

Konzentration von $Pb(NO_3)_2$ in der Ausgangslösung in g Mol/Liter (c_0)	Zeit in Stunden	Adsorbierte Menge von Pb^{2+} in %	Anfängliche adsorbierte Menge (X) in %	In der Lösung gebliebene Menge (Y) in %	Konzentration von $Pb(NO_3)_2$ in der Lösung nach der Adsorption in g Mol/Liter (c)	$\frac{1}{V} \cdot \frac{Y}{X}$ in (Liter)$^{-1}$
„Unendlich" klein (Th B)	0·05	31·2	28·0	72·0	—	42·86
	0·10	34·3				
	0·15	35·3				
	0·20	38·8				
	0·35	42·7				
	0·50	45·4				
$2·545 \cdot 10^{-5}$	0·05	29·7	26·8	73·2	$1·863 \cdot 10^{-5}$	45·52
	0·10	30·8				
	0·20	34·9				
	0·30	37·0				
	0·40	38·4				
	0·50	39·6				
$3·817 \cdot 10^{-5}$	0·05	25·7	26·2	73·8	$2·817 \cdot 10^{-5}$	46·95
	0·10	32·4				
	0·20	35·7				
	0·30	37·7				
	0·40	38·8				

Tabelle 2 (Fortsetzung).

Konzentration von $Pb(NO_3)_2$ in der Ausgangslösung in g Mol/Liter (c_0)	Zeit in Stunden	Adsorbierte Menge von Pb^{2+} in %	Anfängliche adsorbierte Menge (X) in %	In der Lösung gebliebene Menge (Y) in %	Konzentration von $Pb(NO_3)_2$ in der Lösung nach der Adsorption in g Mol/Liter (c)	$\frac{1}{V} \cdot \frac{Y}{X}$ in (Liter)$^{-1}$
$5·090 \cdot 10^{-5}$	0·05	28·0	25·8	74·2	$3·777 \cdot 10^{-5}$	47·93
	0·10	30·2				
	0·20	33·4				
	0·30	37·3				
	0·40	37·4				
	0·50	40·5				
$1·018 \cdot 10^{-4}$	0·05	25·7	22·8	77·2	$7·861 \cdot 10^{-5}$	56·43
	0·15	27·7				
	0·30	34·8				
	0·40	34·3				
	0·50	37·3				
$1·7815 \cdot 10^{-4}$	0·06	20·3	19·2	80·8	$14·395 \cdot 10^{-5}$	70·14
	0·10	23·55				
	0·20	27·65				
	0·30	30·0				
	0·40	29·0				
$2·545 \cdot 10^{-4}$	0·06	20·0	17·3	82·7	$21·047 \cdot 10^{-5}$	76·92
	0·10	19·3				
	0·20	24·2				
	0·30	23·5				
	0·40	26·3				
	0·50	27·0				
$3·817 \cdot 10^{-4}$	0·05	15·1	13·7	86·3	$32·945 \cdot 10^{-5}$	105·0
	0·15	17·1				
	0·30	20·75				
	0·40	22·0				
$5·09 \cdot 10^{-4}$	0·05	12·2	11·6	88·4	$45·010 \cdot 10^{-5}$	127·0
	0·15	15·0				
	0·30	18·2				
	0·40	18·1				

$$1/z = \mathbf{1·694 \cdot 10^5\ [g\ Mol]^{-1}}.$$

Tabelle 3. Adsorption des Pb^{2+}-Ions an Bleichlorid bei verschiedenen Bleinitratkonzentrationen. Adsorbens: 12 g $PbCl_2$ in 40 cm³ Lösung; $HNO_3 = 4 \cdot 10^{-3}$ norm.; Temperatur = 0° C.

Konzentration von $Pb(NO_3)_2$ in der Ausgangslösung in g Mol/Liter (c_0)	Zeit in Stunden	Adsorbierte Menge von Pb^{2+} in %	Anfängliche adsorbierte Menge (X) in %	In der Lösung gebliebene Menge (Y) in %	Konzentration von $Pb(NO_3)_2$ in der Lösung nach der Adsorption in g Mol/Liter (c)	$\frac{1}{V} \cdot \frac{Y}{X}$ in (Liter)$^{-1}$
„Unendlich“ klein (*Th* B)	0·05	4·94	3·56	96·44	—	677·2
	0·10	7·2				
	0·15	9·06				
	0·23	14·0				
	0·30	23·3				
	0·40	21·8				
	0·50	32·4				

Tabelle 3 (Fortsetzung).

Konzentration von $Pb(NO_3)_2$ in der Ausgangslösung in g Mol/Liter (c_0)	Zeit in Stunden	Adsorbierte Menge von Pb^{2+} in %	Anfängliche adsorbierte Menge (X) in %	In der Lösung gebliebene Menge (Y) in %	Konzentration von $Pb(NO_3)_2$ in der Lösung nach der Adsorption in g Mol/Liter (c)	$\frac{1}{V} \cdot \frac{Y}{X}$ in (Liter)$^{-1}$
$0·509 \cdot 10^{-2}$	0·05	3·38	3·00	97·00	$0·494 \cdot 10^{-2}$	808·3
	0·12	7·2				
	0·20	9·4				
	0·30	14·1				
	0·40	21·8				
	0·50	23·7				
$2·545 \cdot 10^{-2}$	0·05	2·67	2·15	97·85	$2·490 \cdot 10^{-2}$	1137·7
	0·11	4·25				
	0·30	6·37				
	0·40	9·6				
	0·50	12·34				
$3·820 \cdot 10^{-2}$	0·05	2·49	2·00	98·00	$3·740 \cdot 10^{-2}$	1225·0
	0·10	3·05				
	0·30	5·62				
	0·40	8·0				
	0·50	9·25				
$5·090 \cdot 10^{-2}$	0·05	1·86	1·75	98·25	$4·994 \cdot 10^{-2}$	1403·5
	0·10	3·74				
	0·20	3·93				
	0·30	12·3 (?)				
	0·40	6·6				
	0·50	11·74				
$7·635 \cdot 10^{-2}$	0·05	1·46	1·45	98·55	$7·517 \cdot 10^{-2}$	1699·1
	0·15	2·6				
	0·30	4·75				
	0·51	5·83				

$1/z = 309·4 \cdot 10^2$ [g Mol]$^{-1}$.

Tabelle 4[1]). Adsorption des Pb^{2+}-Ions an Bleibromid bei verschiedenen Bleinitratkonzentrationen. Adsorbens: 6 g $PbBr_2$ in 30 cm^3 Lösung; $HNO_3 = 4 \cdot 10^{-3}$ norm.; Temperatur $= 0°$ C.

Konzentration von $Pb(NO_3)_2$ in der Ausgangslösung in g Mol/Liter (c_0)	Zeit in Stunden	Adsorbierte Menge von Pb^{2+} in %	Anfängliche adsorbierte Menge (X) in %	In der Lösung gebliebene Menge (Y) in %	Konzentration von $Pb(NO_3)_2$ in der Lösung nach der Adsorption in g Mol/Liter (c)	$\frac{1}{V} \cdot \frac{Y}{X}$ in (Liter)$^{-1}$
„Unendlich" klein (*Th*B)	0·05	14·5	10·5	89·5	—	283·1
	0·10	18·4				
	0·15	23·5				
	0·20	30·7				
	0·30	42·9				
	0·40	52·9				
	0·50	60·4				

[1]) Während der Versuche, auf die sich die Daten der Tabelle 4 beziehen, wurde die Beobachtung gemacht, dass das Bleibromid beim Rühren mit etwas

Tabelle 4 (Fortsetzung).

Konzentration von $Pb(NO_3)_2$ in der Ausgangslösung in g Mol/Liter (c_0)	Zeit in Stunden	Adsorbierte Menge von Pb^{2+} in %	Anfängliche adsorbierte Menge (X) in %	In der Lösung gebliebene Menge (Y) in %	Konzentration von $Pb(NO_3)_2$ in der Lösung nach der Adsorption in g Mol/Liter (c)	$\frac{1}{V}\cdot\frac{Y}{X}$ in [Liter]$^{-1}$
$1\cdot2725\cdot10^{-2}$	0·05	8·97	7·2	92·8	$1\cdot181\cdot10^{-2}$	429·6
	0·10	12·05				
	0·20	14·44				
	0·30	16·7				
	0·40	22·26				
	0·50	18·25 (?)				
$2\cdot545\cdot10^{-2}$	0·05	8·43	6·4	93·6	$2\cdot382\cdot10^{-2}$	487·5
	0·10	10·7				
	0·15	19·66				
	0·20	22·8				
	0·35	24·6				
	0·50	57·2 (?)				
$3\cdot820\cdot10^{-2}$	0·05	12·4	7·5	92·5	$3\cdot534\cdot10^{-2}$	411·1
	0·10	20·6				
	0·20	32·4				
	0·35	56·0				
	0·50	77·2				
$5\cdot090\cdot10^{-2}$	0·05	32·8	10·0 (unsicher)	90·0 (unsicher)	$4\cdot581\cdot10^{-2}$	300·0
	0·15	53·1				
	0·30	58·1				
	0·50	93·6				

$$1/z = 137\cdot3\cdot10^{2}\,[\text{g Mol}]^{-1}.$$

Tabelle 5. Adsorption des Pb^{2+}-Ions an Bleijodid bei verschiedenen Bleinitratkonzentrationen. Adsorbens: 4 g PbJ_2, Präparat B in 40 cm³ Lösung; $HNO_3 = 4\cdot10^{-3}$ norm.; Temperatur = 0° C.

Konzentration von $Pb(NO_3)_2$ in der Ausgangslösung in g Mol/Liter (c_0)	Zeit in Stunden	Adsorbierte Menge von Pb^{2+} in %	Anfängliche adsorbierte Menge (X) in %	In der Lösung gebliebene Menge (Y) in %	Konzentration von $Pb(NO_3)_2$ in der Lösung nach der Adsorption in g Mol/Liter (c)	$\frac{1}{V}\cdot\frac{Y}{X}$ in [Liter]$^{-1}$
„Unendlich" klein (*Th* B)	0·05	10·96	10·2	89·8	—	220·1
	0·10	12·2				
	0·20	15·45				
	0·29	16·1				
	0·40	19·4				
	0·50	19·6				

stärker konzentrierten Bleinitratlösungen aufquillt, indem es eine dicke, milchige Suspension ergibt, und sein Gewicht nach dem Filtrieren (nach erfolgter Adsorption) oft um 30 bis 40% grösser gefunden wurde als in trockenem Zustand. Wahrscheinlich sind die bei grösseren Bleinitratkonzentrationen wieder zunehmenden Adsorptionswerte auf diesen Umstand zurückzuführen. Der Grund dieser Quellung ist mir unbekannt, eine nähere Untersuchung wird aber beabsichtigt. Die Daten der Tabelle 4 sind also vorerst noch nicht als ganz abgeschlossen anzusehen.

Tabelle 5 (Fortsetzung).

Konzentration von $Pb(NO_3)_2$ in der Ausgangslösung in g Mol/Liter (c_0)	Zeit in Stunden	Adsorbierte Menge von Pb^{2+} in %	Anfängliche adsorbierte Menge (X) in %	In der Lösung gebliebene Menge (Y) in %	Konzentration von $Pb(NO_3)_2$ in der Lösung nach der Adsorption in g Mol/Liter (c)	$\frac{1}{V} \cdot \frac{Y}{X}$ in (Liter)$^{-1}$
$1{\cdot}018 \cdot 10^{-3}$	0·05	7·36	6·4	93·6	$9{\cdot}529 \cdot 10^{-4}$	365·6
	0·10	8·54				
	0·20	12·2				
	0·30	10·25				
	0·40	10·96				
	0·50	13·6				
$2{\cdot}036 \cdot 10^{-3}$	0·05	4·17	3·9	96·1	$19{\cdot}570 \cdot 10^{-4}$	616·0
	0·10	5·27				
	0·20	5·50				
	0·30	6·53				
	0·40	7·8				
	0·50	9·6				
$3{\cdot}054 \cdot 10^{-3}$	0·06	4·54	3·0	97·0	$29{\cdot}620 \cdot 10^{-4}$	808·3
	0·10	3·57				
	0·15	4·16				
	0·21	4·33				
	0·30	4·41				
	0·40	5·5				
	0·50	6·42				
$4{\cdot}072 \cdot 10^{-3}$	0·06	2·44	2·5	97·5	$39{\cdot}700 \cdot 10^{-4}$	975·0
	0·10	2·93				
	0·20	3·17				
	0·25	3·21				
	0·30	3·52				
	0·50	4·1				
$5{\cdot}090 \cdot 10^{-3}$	0·05	2·05	2·27	97·73	$49{\cdot}750 \cdot 40^{-4}$	1076·3
	0·15	2·37				
	0·30	3·1				
	0·40	2·72				
	0·50	3·57				

$1/z = 18{\cdot}32 \cdot 10^4$ [g Mol]$^{-1}$.

Die graphische Darstellung der Daten der Tabellen hat das Resultat geliefert, dass die Adsorptionsverhältnisse (c/X) bei kleinen Adsorptivkonzentrationen im allgemeinen einen linearen Gang mit der Konzentration (c) der Lösung aufweisen, wie es die Isothermengleichung (2′) verlangt (siehe die Fig. 1). Eine Ausnahme bildet nur das Bariumsulfat, bei dem die Daten schon bei ganz kleinen Konzentrationen von dem geradlinigen Verlauf abweichen (Fig. 2a und b).

Nun ist es bekannt, dass das Bariumsulfat die verschiedensten Ionen in seine Oberflächenschichten aufzunehmen imstande ist, auch in makroskopischen Mengen: ganz fremdartige Ionen, die eigentlich nicht in das regelmässige makroskopische Gitter des Bariumsulfates

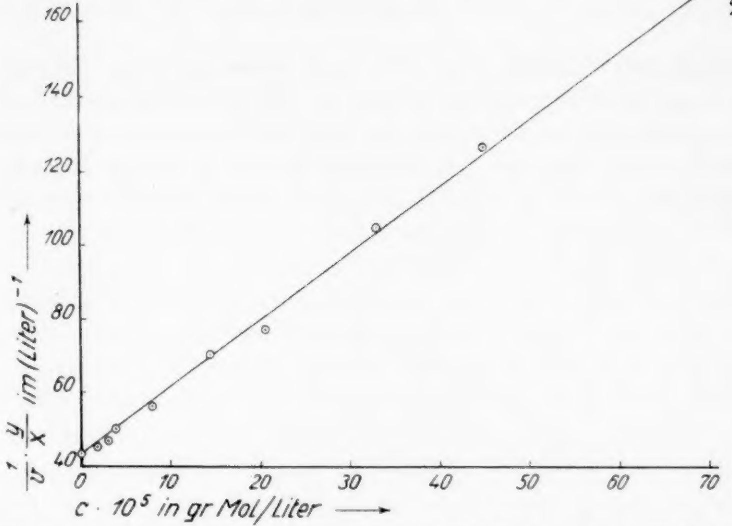


Fig. 1. Isotherme für die Adsorption von Bleinitrat an Bariumsulfat.

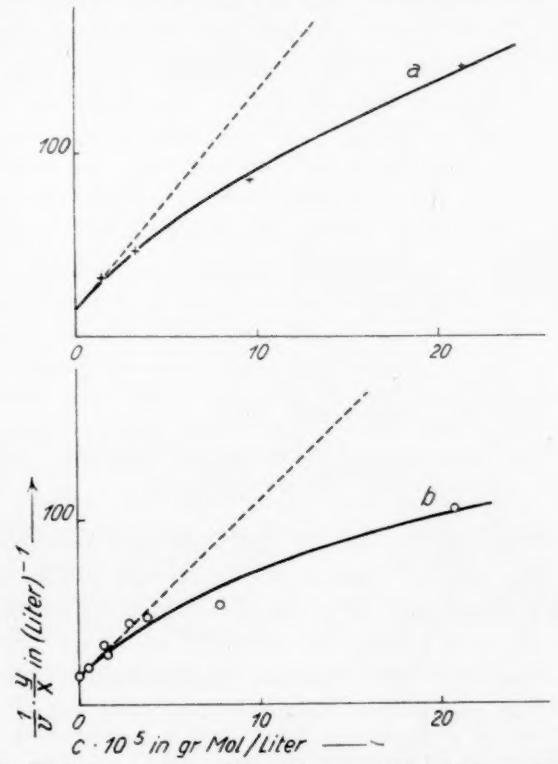


Fig. 2. Isotherme für die Adsorption von Bleinitrat an Bleisulfat.

hineinpassen, können aus wässerigen Lösungen in die obersten Schichten desselben mischkristallartig aufgenommen werden[1]. Dies wird wohl wahrscheinlich auch das bei unseren Systemen verwendete NO_3'-Ion tun. Infolge der Anlagerung von grösseren Mengen des Bleinitrates wird also die Zahl (z) der ursprünglich vorhandenen

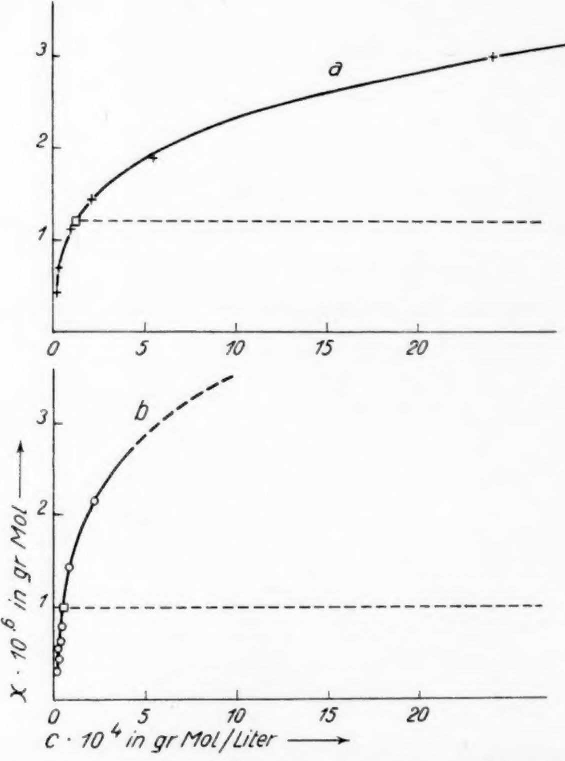


Fig. 3. Adsorptionswerte von Bleinitrat an Bariumsulfat in Abhängigkeit von der Lösungskonzentration.

Anlagerungsstellen für das Pb^{2+}-Ion teilweise zwar vermindert, gleichzeitig aber auch etwas vergrössert (wegen der gleichzeitigen Einlagerung von negativen NO_3'-Ionen in die Oberflächenschichten), es resultiert also eine Isotherme, die nicht mit einer durchweg konstanten, sondern mit einer dauernd veränderlichen (zunehmenden) Zahl der Anlagerungsstellen beschrieben werden kann. Dies sieht

[1] Imre, L., Z. physik. Chem. (A) **164** (1933) 340.

man an der Fig. 3, in welcher die Adsorptionswerte in dem System $BaSO_4/Pb^{2+}$ gegen die Konzentration der Lösung aufgetragen sind. An den beiden Kurven der Figur ist mit (□) die obere Grenze der Adsorptionswerte (d. h. die aus dem Gang der Isothermen in der Nähe der Adsorptivkonzentration Null hergeleitete Zahl z selbst) markiert für den Fall, wenn die Gleichung (2) durchweg ihre Gültigkeit beibehalten würde. Es ist ersichtlich, dass dieser Sättigungswert einer monomolekularen Adsorption schon bei verhältnismässig kleinen Adsorptivkonzentrationen überschritten wird, ohne dass eine obere Grenze der Adsorption in der Nähe dieser Punkte (□) wenigstens angedeutet wäre. Die Zahl der möglichen Anlagerungsstellen für den Grenzfall sehr geringer Adsorptivkonzentrationen liess sich also bei dem Bariumsulfat nur bestimmen, indem man an die Isothermen bei der Adsorptivkonzentration Null eine Tangente anlegte. (Dass die von der Gleichung (2′) verlangte lineare Beziehung zwischen dem Adsorptionsverhältnis und der Konzentrationen für allzu grosse Konzentrationen auch bei den anderen, hier behandelten Systemen nicht mehr gültig ist, hat seinen Grund in dem Umstand, dass bei grösseren Konzentrationen sowohl die adsorbierten, wie auch die gelösten Ionen sich durch ihre Ladungen gegenseitig beeinflussen. Dadurch ändert sich aber die Adsorptionsenergie E, das zweite Glied in Gleichung (2) bleibt also nicht konstant.)

Die aus den Neigungstangenten der Isothermen (bei kleinen Adsorptivkonzentrationen) bestimmten reziproken Werte der Zahl der möglichen Anlagerungsstellen ($1/z$) sind in dem unteren Teil einer jeden der Tabellen 1 bis 5 verzeichnet. Diese Zahlen wurden nun mit den Adsorptionswerten bei der „unendlich" kleinen Bleinitratkonzentration (*Th*B allein) zunächst unter der Annahme kombiniert, dass die in der BOLTZMANNschen Gleichung (1) vorkommende Konstante (C) tatsächlich den gesamten Adsorptionsraum (Δv) bedeutet; mit anderen Worten, es wurden die Zahlenwerte dieser Konstanten (C) durch die aus den Isothermen hergeleiteten Zahlen (z) der Anlagerungsstellen dividiert, und die so erhaltenen Zahlen ($\delta v'$) als Elementarräume für je ein adsorbiertes Ion aufgefasst. Die Zahlenwerte dieser Grösse ($\delta v'$) sind in der Tabelle 6 als „scheinbares Adsorptionsvolumen" angeführt.

Eine Diskussion dieser Zahlen, insbesondere mit Rücksicht auf die Fragestellung, ob sie als wirkliche Volumina im geometrischen Sinne aufgefasst werden sollen, möge nun in dem nächsten Abschnitt versucht werden.

Tabelle 6. Scheinbare Adsorptionsvolumina des Pb^{2+}-Ions an Grenzflächen: Kristall/Elektrolytlösung.

Kristall (Adsorbens)	Adsorptionswärme in kcal pro g Mol	Temperatur in °C	$e^{E_0/RT}$	$\frac{1}{V} \cdot \frac{Y_0}{X_0}$ bei der Konzentration 0 d. Adsorptivs in (Liter)$^{-1}$	$\frac{1}{z}$ in (g Mol)$^{-1}$	Scheinbares Adsorptionsvolumen ($\delta v'$) in cm^3 pro Einzelion
$BaSO_4$ (Präp B)	2·12 [1]	18	$2{\cdot}618 \cdot 10^{-2}$	14·43	$13{\cdot}06 \cdot 10^5$	$3{\cdot}12 \cdot 10^{-18}$
$BaSO_4$ (Präp. C)	2·12 [1]	20	$2{\cdot}684 \cdot 10^{-2}$	13·91	$9{\cdot}78 \cdot 10^5$	$3{\cdot}82 \cdot 10^{-18}$
$PbSO_4$ (Präp. B)	1·65 [1]	20	$5{\cdot}986 \cdot 10^{-2}$	42·86	$1{\cdot}824 \cdot 10^5$	$3{\cdot}90 \cdot 10^{-19}$
$PbCl_2$	(2·00) [2]	0	($2{\cdot}565 \cdot 10^{-2}$)	(677·25)	$3{\cdot}09 \cdot 10^4$	($1{\cdot}93 \cdot 10^{-21}$)
$PbBr_2$	(3·347) [2]	0	($2{\cdot}23 \cdot 10^{-3}$)	(284·13)	$1{\cdot}37 \cdot 10^4$	($0{\cdot}18 \cdot 10^{-21}$)
PbJ_2	4·53 [1]	0	$2{\cdot}493 \cdot 10^{-4}$	220·10	$1{\cdot}832 \cdot 10^5$	$0{\cdot}34 \cdot 10^{-21}$

B. Theoretische Betrachtungen.

1. Aus den Daten der Tabelle 6 ist zunächst das sehr auffallende Resultat herauszulesen, dass die bei Verwendung des Verteilungssatzes (1) aus dem Experiment unmittelbar hergeleiteten Elementarräume in den betrachteten Adsorptionssystemen die gewöhnlichen atomaren Dimensionen um viele Grössenordnungen übertreffen. Dieses Resultat ist sehr schwer mit anderen Beobachtungen in Einklang zu bringen, wenn die so gefundenen Zahlen auch hier — wie im Falle der Gasadsorption an festen Körpern — als die von den adsorbierten Teilchen bei ihren Temperaturbewegungen im adsorbierten Zustand wirklich eingenommenen geometrischen Raumteile aufgefasst werden sollen. Auf Grund der üblichen Erfahrungen über die Zusammensetzung der Doppelschichten an der Oberfläche kristalliner Stoffe ist die Vorstellung berechtigt, dass die innere Belegung einer solchen Doppelschicht dicht in der festen Oberfläche, bzw. in

[1]) Der Zahlenwert ist aus Adsorptionsmessungen hergeleitet worden. Imre, L., Z. physik. Chem. (A) **164** (1933) 353. [2]) Bei den Systemen $PbCl_2/Pb^{2+}$ und $PbBr_2/Pb^{2+}$ wurde in Tabelle 6 der dritte Teil der negativen Lösungswärme von Bleichlorid bzw. Bleibromid als Anlagerungsenergie eingesetzt (Imre, L., loc. cit.). Es ist aber zu bedenken, dass der Temperaturgang der Löslichkeit dieser beiden Salze nicht gut mit Hilfe der Lösungswärme berechnet werden kann; schon deshalb scheint es also nötig, zwecks einer genaueren Bestimmung von ($\delta v'$) in diesen beiden Systemen die Anlagerungsenergien (bei der Adsorptivkonzentration „unendlich" klein) mit Hilfe von besonderen Adsorptionsversuchen experimentell festzustellen. Vorläufig können also die in Tabelle 6 angeführten Zahlen für ($\delta v'$) bezüglich des Bleichlorides und Bleibromides über die Grössenordnung hinaus nicht sehr viel aussagen. (Aus diesem Grunde sind diese Zahlen in Klammer gesetzt.)

der unmittelbar an die feste Wand anhaftenden Flüssigkeitshaut sitzt. Die Ionen also, von denen die innere Belegung der Doppelschicht herrührt, dringen bis in die unmittelbare Nähe der festen Wand hinein. Nun sind zu einer solchen aufladenden Adsorption nach den Untersuchungen von H. R. Kruyt und G. L. van der Willigen[1]) insbesondere solche Ionen geneigt, die mit dem adsorbierenden Salz Mischkristalle bilden können oder mit den Bestandteilen desselben identisch sind. Die Entfernung solcher Ionen (wie es auch bei unseren Systemen das Pb^{2+}-Ion ist) von der festen Wand kann also im adsorbierten Zustand die üblichen Ionenabmessungen nicht grössenordnungsmässig übertreffen.

Im Gegensatz zu diesem Verhalten der aufladenden Ionen bleiben die fremden, nicht mischkristallbildenden Ionen bei der Adsorption meistens in grösseren Entfernungen von der festen Wand, weil bei solchen (meistens schwach adsorbierbaren) Ionen die von der Temperatur herrührende kinetische Energie nicht vernachlässigbar klein gegenüber der Adsorptionsenergie ist. Diese grösseren Entfernungen hängen also auch von der Temperatur ab, und es dürfte damit begründet sein, dass nach früheren Beobachtungen des Verfassers[2]) die Temperaturabhängigkeit der Adsorption solcher nicht mischkristallbildenden Ionen nicht mehr durch die einfache Boltzmannsche Gleichung (1), d. h. nicht mehr unter der Annahme einer von der Temperatur unabhängigen, konstanten Adsorptionsenergie und eines konstanten Adsorptionsvolumens beschrieben werden kann. Da aber die Gültigkeit der Gleichung (1) bei der hier behandelten Selbstadsorption bestätigt gefunden wurde, ist für den Fall einer solchen Adsorption eine so stark diffuse Verteilung der adsorbierten Teilchen innerhalb einer Adsorptionsschicht von der Dicke entsprechend vielen Moleküldurchmessern kaum anzunehmen[3]).

Die Erklärung für die grossen Zahlen der Tabelle 6 wird man wohl vielmehr in dem Umstand zu suchen haben, dass die Verteilungswahrscheinlichkeiten zwischen den beiden Phasen eines heterogenen

[1]) Kruyt, H. R. und van der Willigen, G. C., Z. physik. Chem. **139** (1928) 53. [2]) Imre, L., Z. Elektrochem. **38** (1932) 535. [3]) Herr Dr. K. Wohl, Berlin, hat mich gefälligerweise darauf aufmerksam gemacht, dass schon die in der vorangehenden Arbeit experimentell gefundenen Zahlenwerte der Adsorptionswärmen (von der Grössenordnung der negativen Lösungswärme pro Einzelion) entschieden gegen die Annahme von so grossen Anlagerungsvolumina sprechen, und dass man in die Hückelsche Gleichung (2) statt des makroskopischen Volumens (V) das Phasenvolumen (V') der gelösten Moleküle einzusetzen hat.

Systems von der Natur der hier behandelten Adsorptionssysteme (bestehend aus einer Lösung und einem einheitlichen festen Stoffe) nicht einfach durch die mit den BOLTZMANNschen Gewichtsfaktoren ($e^{-E/RT}$) multiplizierten makroskopischen Volumenverhältnisse ausgedrückt werden können, sondern wegen des Vorhandenseins der Lösungsmittelmoleküle noch Volumkorrekturen einzuführen sind. Diese Volumkorrekturen ergeben sich als das Verhältnis des mikroskopischen Phasenvolumens (V') der gelösten Ionen zu dem makroskopischen Volumen (V) der Lösung[1]). Umgekehrt erhält man also aus den experimentell festgestellten Verteilungszahlen (X_0/Y_0) unter Verwendung des BOLTZMANNschen Satzes nicht unmittelbar das wirkliche Volumenverhältnis (im geometrischen Sinne); d. h. die Konstante (C) in der Gleichung (1) bedeutet nicht das wirkliche Adsorptionsvolumen (Δv) — wie im Falle der Adsorption von Gasen an festen Oberflächen — sondern nur eine damit proportionale Grösse: $C = V\Delta v/V'$ (wobei $V/V' > 1$ ist). Entsprechend gilt für das Elementarvolumen für ein adsorbiertes Teilchen: $\delta v' = V/V' \cdot \delta v$, wo ($\delta v$) den wirklichen Elementarraum bedeutet. Die HÜCKELsche Isothermengleichung (2) müssen wir also für unsere Systeme in der Form anwenden:

$$\frac{Y}{X} = \frac{1}{z} \cdot Y + \frac{V}{z \cdot V/V' \cdot \delta v} \cdot e^{E/RT} = \frac{1}{z} \cdot Y + \frac{V'}{z \cdot \delta v} \cdot e^{E/RT}, \tag{3}$$

wo (V') das Phasenvolumen der Adsorptivionen in der Lösung bedeutet. Da nun über dieses letztere zur Zeit keine sicheren Zahlenwerte vorliegen, können wir aus unseren obigen Adsorptionsmessungen allein über die absolute Grössenordnung des elementaren Adsorptionsraumes noch keine quantitativen Schlüsse ziehen. Die Daten der Tabelle 6 geben nur über die relativen Zahlenwerte dieser Grösse (δv) Auskunft.

2. Um nun über die relativen Grössenordnungen des elementaren Adsorptionsvolumens an den verschiedenen Gittern uns ein gewisses Bild machen zu können, wollen wir es nach den Prinzipien der statistischen Mechanik berechnen. Für das mittlere Phasenvolumen δv gilt bekanntlich

$$\delta v = \int e^{-(\varepsilon - \varepsilon_0)/kT} dv, \tag{5}$$

wenn ε_0 die potentielle Energie des adsorbierten Moleküls in der Ruhelage 0 und ε die potentielle Energie in dem Elementarbereich dv des Volumens ist.

[1]) Vgl. z. B. HERZFELD, K. F., in MÜLLER-POUILLET, Lehrb. d. Physik. 11. Aufl. 1925. III. Bd. 2. Hälfte, S. 287.

Dieser Ausdruck liefert nun je nach dem gebrauchten Modell etwas verschiedene Resultate. Rechnet man bei den Schwingungen des adsorbierten Ions mit einer durchschnittlichen Direktionskraft ($\bar{D}$) in allen Richtungen des Raumes, so lassen sich die Energiedifferenzen ($E_i - E_0$) in bekannter Weise als quadratische Funktionen der Entfernungen (r_i) von der Ruhelage näherungsweise ausdrücken:

$$E_i - E_0 \approx D \cdot r_i^2/2, \tag{6}$$

während sich die Volumenelemente ($\delta \mathfrak{v}_i$) als konzentrische Kugelschalen angeben lassen: $\delta \mathfrak{v}_i \approx 4\pi \cdot r_i^2 \cdot dr$. Die Integration (5) führt dann zu dem Resultat:

$$\delta v \approx 4\pi \int_{-\infty}^{+\infty} \cdot e^{-\bar{D} \cdot r^2/2kT} r^2 \, dr = [2\pi kT/\bar{D}]^{3/2}. \tag{7}$$

Rechnet man dagegen mit einer freien Bewegung des adsorbierten Ions entlang eines elementaren Oberflächenstückes (q) und einer Schwingung senkrecht dazu, so ergibt sich:

$$\delta v \approx q \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-Dr^2/2kT} \cdot dr = q \cdot [2\pi kT/D]^{1/2}. \tag{8}$$

Beiden Formeln ist gemeinsam, dass die Direktionskraft im Nenner vorkommt; je grösser also diese letztere ist, um so kleiner ist das betrachtete Adsorptionsvolumen (δv). Nun wird die Grösse der Direktionskraft nach Gleichung (6) davon abhängen, wie stark die Energie mit zunehmender Entfernung abnimmt. Dies ist aber wohl in erster Linie durch die Bindungsart der Gitterbestandteile gegeben: die rein elektrostatischen Kräfte haben z. B. eine grössere Reichweite, als die von gegenseitigen Polarisationen (Ionendeformationen) herrührenden Bindungen unter denselben Bedingungen. Im Falle von rein elektrostatischen Wechselwirkungen sind daher nach Gleichung (6) niedrigere Zahlenwerte der Direktionskraft (D), also höhere Werte des Adsorptionsvolumens (δv) zu erwarten, als in dem Falle, wenn in den Anziehungskräften auch Ionendeformationen oder homöopolare Bindungsarten zur Geltung kommen. Damit dürfte es in Übereinstimmung sein, dass wir im Obigen gerade bei dem stark polaren Bariumsulfat das grösste Elementarvolumen gefunden haben; bei dem weniger polaren Bleisulfat (wo das nicht edelgasähnliche *Pb*-Ion schon deformierend wirkt) war dieses letztere schon bedeutend kleiner, und bei den noch weniger polaren Bleihalogeniden (die Halogenidionen sind stark deformierbar)[1]) noch kleiner.

[1]) Fajans, K. und Joos, G., Z. Physik **23** (1924) 1.

Ob nun aber die Gleichungen (5) bis (8) bezüglich der wahren Phasenvolumina in der Grenzschicht fest—flüssig sich streng quantitativ in dem hier dargelegten Sinne werden auswerten lassen, ist durch die vorliegenden Untersuchungen noch nicht ganz sichergestellt. Es erscheint nämlich die Frage zumindesten berechtigt, ob die sehr grossen Unterschiede in den Grössenordnungen des Elementarvolumens ($\delta v'$), wie dessen Zahlenwerte in der Tabelle 6 enthalten sind, im wesentlichen nur in den verschieden grossen Zahlenwerten der für die betreffenden Gitteroberflächen charakteristischen Direktionskraft begründet sind, oder ob in den sehr weit auseinanderliegenden Grössenordnungen dieser Zahlen ausserdem noch andere Faktoren zum Ausdruck kommen, die durch die bisherigen Versuche experimentell vielleicht nicht erfasst werden konnten. Um also die oben skizzierten Überlegungen in den hier besprochenen Systemen auch zahlenmässig genauer prüfen zu können, scheint es notwendig, das bisherige experimentelle Material — nach Möglichkeit unter Heranziehung auch anderer Arbeitsmethoden, als der in der vorliegenden Mitteilung angewandten radioaktiven Indikatormethode — noch bei mehreren Systemen zu ergänzen. Solche weitere Untersuchungen sind im Gange.

Der Verfasser ist der Ungarischen Naturwissenschaftlichen Stiftung für die materielle Unterstützung der Arbeit zum besten Dank verpflichtet.

Budapest (Ungarn), Radiologisches Institut der Pázmány Péter-Universität.

Über die Dissoziationskonstanten von Ameisen- und Essigsäure in konzentrierten Salzlösungen.

Von

Á. v. Kiss und A. Urmánczy.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 15. 11. 34.)

Es werden die EMK von entsprechend aufgebauten Galvanoelementen bei 25° C in verschieden konzentrierten Lösungen von $NaCl$, KCl, $BaCl_2$, $CaCl_2$, $MgCl_2$, KNO_3, $NaNO_3$, $Ca(NO_3)_2$, $Mg(NO_3)_2$, K_2SO_4, Na_2SO_4 und $MgSO_4$ gemessen. Aus diesen Daten werden die K_c-Konstanten der elektrolytischen Dissoziation von Ameisen- und Essigsäure berechnet. Die log K_c-Werte ändern von 1 norm. Konzentrationen angefangen allgemein linear mit der Konzentration des zugesetzten Neutralsalzes. Die Reihenfolge der Neutralsalzwirkung ist bei beiden Säuren, $CaCl_2$ ausgenommen, dieselbe. Die Quotienten $\varphi_{\text{Essigsäure}}/\varphi_{\text{Ameisensäure}}$ $(\varphi = K_a/K_c)$ weisen keine einfache Gesetzmässigkeit auf.

1. Einleitung.

In einem früheren Artikel[1]) haben wir den Salzfehler der Chinhydronelektrode und die Wasserstoffionenaktivitäten in verschieden konzentrierten Lösungen der wichtigsten Neutralsalze bei 25° C behandelt. Anschliessend an diese Arbeit haben wir die K_c-Konstanten der elektrolytischen Dissoziation von Ameisen- und Essigsäure in denselben Neutralsalzlösungen bestimmt. Von den Resultaten dieser Arbeit möchten wir im folgenden berichten. Die experimentelle Einrichtung und die Messmethode betreffend verweisen wir an die erwähnte frühere Arbeit.

Zur Ermittlung der Wasserstoffionenaktivitäten von Ameisensäureformiat- bzw. Essigsäureacetat-Puffern in den betreffenden Neutralsalzlösungen wurden die EMK der Galvanoelemente:

$+Au$	Chinhydron c norm. HAc c norm. $NaAc$ c norm. Salz	3·5 norm. KCl Hg_2Cl_2	Hg^-

gemessen. Die EMK der genannten Ketten sind in den Tabellen 1 bis 23 mit E bezeichnet. E_{korr} konnte nach der Formel (3) der früheren Arbeit berechnet werden. Die Diffusionspotentiale E_d wurden nach

[1]) v. Kiss, Á. und Urmánczy, A., Z. physik. Chem. (A) **169** (1934) 31.

der Formel von HENDERSON berechnet[1]). Die nötigen E_s-Werte wurden aus der früheren Arbeit entnommen.

Die Wasserstoffionenaktivitäten wurden nach der Formel (2) der früheren Arbeit berechnet. Zur Ermittlung der c_H-Werte wurden die entsprechenden f_H-Werte der früheren Arbeit benutzt. K_c wurde nach der Formel:

$$K_c = c_H(c + c_H)/(c - c_H) \quad (1)$$

berechnet[2]). Hier bedeuten K_c die Konstante der Ameisensäure- bzw. Essigsäuredissoziation, c die Konzentration der zu dem Puffer zugesetzten Säure bzw. des Natriumsalzes[3]). c_H ist die erwähnterweise berechnete Wasserstoffionenkonzentration. Indem

$$K_a = K_c f_H f_{Ac} / f_{HAc} \quad (2)$$

ist, so kann man, im Besitze von K_a und f_H, den Quotient f_{Ac}/f_{HAc} berechnen (siehe die Tabellen 1 bis 23). Bei Ameisensäure ist $K_a = 0{\cdot}0001772$[4]) und bei Essigsäure $K_a = 0{\cdot}00001754$[5]). Da weder f_{Ac} noch f_{HAc} bekannt sind, so können die f_{Ac}- und f_{HAc}-Werte nicht berechnet werden. Zur Ermittlung der f_{Ac}-Werte sind Versuche im Gange. Von den Resultaten dieser Arbeit wird später berichtet.

Um von der Temperaturabhängigkeit der Neutralsalzwirkung ein Bild zu haben, weiterhin, um die Dissoziationswärme berechnen zu können, haben wir auch bei anderen Temperaturen Versuche ausgeführt. In Übereinstimmung mit den Versuchsdaten von KOLTHOFF und TEKELENBURG[6]) hat sich herausgestellt, dass die Chinhydronelektrode über 40° C nicht zu gebrauchen ist. Andererseits könnten wir bei 0° C wegen der schwachen Löslichkeit des Chinhydrons in konzentrierten Salzlösungen keine genauen Resultate erhalten. Nach den Untersuchungen von HARNED und EMBREE[7]) ändert sich die K_c-Konstante der Ameisensäuredissoziation zwischen 0° und 60° C nur wenig mit der Temperatur. Aus den Versuchsdaten von LARSSON und BIRGER[8]) bzw. von DAWSON und Mitarbeitern[9]) ist zu ersehen,

---

[1]) Siehe diesbetreffend die Anmerkung 2, S. 34 der früheren Arbeit. [2]) Siehe diesbetreffend LARSSON, E. und ADELL, B., Z. physik. Chem. (A) **156** (1931) 381. [3]) Bei dem Essigsäureacetat-Puffer war $c = 0{\cdot}01$, bei dem Ameisensäureformiat-Puffer war $c = 0{\cdot}005$ mol. [4]) HARNED, H. S. und EMBREE, N. D., J. Amer. chem. Soc. **56** (1934) 1042. [5]) HARNED, H. S. und EHLERS, R. W., J. Amer. chem. Soc. **55** (1933) 656. [6]) KOLTHOFF, J. M. und TEKELENBURG, F., Rec. Trav. chim. Pays-Bas **46** (1927) 18. [7]) HARNED, H. S. und EMBREE, N. D., J. Amer. chem. Soc. **56** (1934) 1042. [8]) LARSSON, E. und BIRGER, A., Z. physik. Chem. (A) **156** (1931) 377. [9]) DAWSON, H. M. und Mitarbeiter, J. chem. Soc. London **1928**, 1239; **1929**, 393, 1217.

dass in KCl- und $NaCl$-Lösungen zwischen 18° und 25° C die Änderung der K_c-Konstanten kaum den Versuchsfehler übersteigt. Im Sinne des Gesagten müssen zur erfolgreichen Untersuchung der Frage die Versuche in möglichst breitem Temperaturgebiete ausgeführt werden. Da wir wegen der Messmethode auf einen Temperaturintervall von 30° C beschränkt waren, versprachen diese Untersuchungen wenig Erfolg, und so wurden sie abgebrochen.

Tabelle 1. $NaCl$.

Ameisensäure = Natriumformiat = 0·005 mol. $A = 0·175$. $B = 3·262$.

$c=\mu$	E	E_d	E_{korr}	$K_c \cdot 10^5$ gef.	$K_c \cdot 10^5$ ber.	f_{Ac}/f_{HAc}	φ
0·5	+239·5	−1·0	+239·6	33·72	—	0·578	0·525
1·0	242·1	1·9	242·4	34·18	(36·43)	0·518	0·517
2·0	244·6	3·0	246·7	24·36	24·43	0·451	0·725
3·0	245·6	3·8	249·5	16·44	16·33	0·419	1·09
4·0	246·2	4·6	252·0	11·05	10·91	0·390	1·62
5·0	245·4	5·3	253·4	7·16	7·29	0·364	2·42

Tabelle 2. KCl.

Ameisensäure = Natriumformiat = 0·005 mol. $A = 0·195$. $B = 3·294$.

$c=\mu$	E	E_d	E_{korr}	$K_c \cdot 10^5$ gef.	$K_c \cdot 10^5$ ber.	f_{Ac}/f_{HAc}	φ
0·5	+235·5	+0·4	+236·9	33·12	—	0·645	0·535
1·0	234·2	0·3	236·5	29·17	(32·43)	0·659	0·606
2·0	231·1	0·2	235·3	20·55	20·70	0·707	0·855
3·0	227·0	0·1	233·1	13·27	13·21	0·803	1·34
4·0	222·4	0·0	230·4	8·46	8·43	0·906	2·10

Tabelle 3. $BaCl_2$.

Ameisensäure = Natriumformiat = 0·005 mol. $A = 0·0311$. $B = 3·285$.

c	μ	E	E_d	E_{korr}	$K_c \cdot 10^5$ gef.	$K_c \cdot 10^5$ ber.	f_{Ac}/f_{HAc}	φ
0·5	0·75	+244·1	−2·0	+243·0	43·94	—	0·492	0·403
1·0	1·50	249·7	3·5	248·3	46·43	46·56	0·396	0·380
2·0	3·00	257·4	5·5	256·8	41·87	41·88	0·288	0·422
3·0	4·50	264·2	6·8	265·2	37·71	37·58	0·211	0·471

Tabelle 4. $CaCl_2$.

Ameisensäure = Natriumformiat = 0·005 mol.

c	μ	E	E_d	E_{korr}	$K_c \cdot 10^5$ gef.	f_{Ac}/f_{HAc}	φ
0·5	0·75	+247·5	−2·2	+246·0	49·95	0·422	0·353
1·0	1·50	253·8	3·7	251·7	53·31	0·332	0·332
2·0	3·00	265·1	5·8	263·2	51·88	0·216	0·340
3·0	4·50	275·5	7·4	274·8	49·03	0·139	0·361
4·0	6·00	286·3	8·6	284·8	39·23	0·098	0·452

Tabelle 5. $MgCl_2$.

Ameisensäure = Natriumformiat = 0·005 mol. $A = 0$. $B = 3·232$.

c	μ	E	E_d	E_{korr}	$K_c \cdot 10^5$ gef.	$K_c \cdot 10^5$ ber.	f_{Ac}/f_{HAc}	φ
0·5	0·75	+247·1	−2·4	+245·6	47·40	—	0·445	0·373
1·0	1·50	256·9	4·0	254·5	58·89	58·61	0·302	0·302
2·0	3·00	270·9	6·4	268·4	57·76	58·61	0·191	0·302
3·0	4·50	285·0	8·1	283·5	60·08	58·61	0·117	0·302
4·0	6·00	299·3	9·5	299·2	57·68	58·61	0·065	0·302

Tabelle 6. KNO_3.

Ameisensäure = Natriumformiat = 0·005 mol. $A = 0·134$. $B = 3·395$.

$c = \mu$	E	E_d	E_{korr}	$K_c \cdot 10^5$ gef.	$K_c \cdot 10^5$ ber.	f_{Ac}/f_{HAc}	φ
0·5	+234·4	+0·6	+237·3	32·11	—	0·634	0·552
0·75	233·6	0·7	237·5	30·68	—	0·635	0·576
1·0	232·3	0·7	237·4	29·00	29·58	0·631	0·598
1·5	230·2	0·7	237·3	35·48	25·35	0·653	0·697
2·0	228·1	0·7	236·8	22·00	21·73	0·679	0·817
3·0	222·7	0·8	235·2	16·08	15·96	0·735	1·11

Tabelle 7. $NaNO_3$.

Ameisensäure = Natriumformiat = 0·005 mol. $A = 0·120$. $B = 3·345$.

$c = \mu$	E	E_d	E_{korr}	$K_c \cdot 10^5$ gef.	$K_c \cdot 10^5$ ber.	f_{Ac}/f_{HAc}	φ
0·5	+238·7	−0·7	+241·0	33·21	—	0·550	0·553
1·0	240·1	1·5	243·6	34·51	34·28	0·448	0·516
2·0	240·1	2·5	246·8	25·69	26·00	0·443	0·680
3·0	239·3	3·2	249·4	19·24	19·72	0·405	0·900
4·0	239·9	3·8	253·6	15·46	14·96	0·369	1·18

Tabelle 8. $Ca(NO_3)_2$.

Ameisensäure = Natriumformiat = 0·005 mol. $A = -0·00733$. $B = 3·303$.

c	μ	E	E_d	E_{korr}	$K_c \cdot 10^5$ gef.	$K_c \cdot 10^5$ ber.	f_{Ac}/f_{HAc}	φ
0·5	0·75	+245·7	−1·9	+246·7	45·21	—	0·426	0·392
1·0	1·50	252·1	3·3	254·7	50·87	51·05	0·304	0·347
2·0	3·00	261·0	5·3	266·2	52·72	52·36	0·196	0·338
3·0	4·50	269·2	6·7	277·4	53·73	53·70	0·125	0·330
4·0	6·00	276·7	7·8	288·1	54·83	55·08	0·080	0·321

Tabelle 9. $Mg(NO_3)_2$.

Ameisensäure = Natriumformiat = 0·005 mol. $A = -0·0275$. $B = 3·282$.

c	μ	E	E_d	E_{korr}	$K_c \cdot 10^5$ gef.	$K_c \cdot 10^5$ ber.	f_{Ac}/f_{HAc}	φ
0·5	0·75	+248·0	−1·8	+248·6	49·69	—	0·388	0·357
1·0	1·50	254·8	3·5	256·1	57·06	57·41	0·283	0·308
2·0	3·00	266·3	5·7	270·2	63·19	63·24	0·161	0·280
3·0	4·50	278·3	7·3	285·4	73·74	69·50	0·092	0·254
4·0	6·00	287·3	8·5	298·0	75·86	76·38	0·053	0·231

Tabelle 10. K_2SO_4.

Ameisensäure = Natriumformiat = 0·005 mol.

c	μ	E	E_d	E_{korr}	$K_c \cdot 10^5$ gef.	f_{Ac}/f_{HAc}	φ
0·25	0·375	+228·7	+1·7	+229·4	81·94	0·751	0·216
0·5	0·75	227·2	2·3	228·2	161·2	0·662	0·110
1·0	1·50	223·6	3·3	225·0	223·0	0·674	0·079

Tabelle 11. Na_2SO_4.

Ameisensäure = Natriumformiat = 0·005 mol. $A = -0·0317$. $B = 2·673$.

c	μ	E	E_d	E_{korr}	$K_c \cdot 10^5$ gef.	$K_c \cdot 10^5$ ber.	f_{Ac}/f_{HAc}	φ
0·5	0·75	+230·4	+1·1	+230·3	154·9	—	0·618	0·114
1·0	1·5	230·6	1·4	230·2	237·1	237·1	0·538	0·075
2·0	3·0	230·8	1·8	229·4	263·7	264·2	0·532	0·067
3·0	4·5	231·1	2·2	228·8	295·2	295·1	0·522	0·060

Tabelle 12. $NaCl$.

Essigsäure = Natriumacetat = 0·01 mol. $A = 0·0960$. $B = 4·270$.

$c = \mu$	E	E_d	E_{korr}	$K_c \cdot 10^5$ gef.	$K_c \cdot 10^5$ ber.	f_{Ac}/f_{HAc}	φ
0·5	+181·9	−1·0	+182·0	3·210	—	0·600	0·547
1·0	183·9	1·9	184·2	3·159	3·454	0·508	0·507
2·0	185·3	3·0	187·4	2·222	2·218	0·491	0·790
3·0	184·8	3·9	188·6	1·448	1·426	0·475	1·23
4·0	183·5	4·7	189·2	0·922	0·916	0·460	1·91
5·0	181·1	5·3	189·1	0·571	0·589	0·446	2·97

Tabelle 13. KCl.

Essigsäure = Natriumacetat = 0·01 mol. $A = 0·093$. $B = 4·349$.

$c = \mu$	E	E_d	E_{korr}	$K_c \cdot 10^5$ gef.	$K_c \cdot 10^5$ ber.	f_{Ac}/f_{HAc}	φ
0·5	+177·7	+0·4	+179·1	3·130	—	0·675	0·560
1·0	176·9	0·3	179·2	2·823	2·917	0·654	0·600
2·0	172·6	0·2	176·8	1·962	1·901	0·763	0·922
3·0	168·3	0·1	174·4	1·284	1·239	0·848	1·41
4·0	161·8	0·0	169·8	0·776	0·807	0·937	2·17

Tabelle 14. $BaCl_2$.

Essigsäure = Natriumacetat = 0·01 mol. $A = 0·0213$. $B = 4·315$.

c	μ	E	E_d	E_{korr}	$K_c \cdot 10^5$ gef.	$K_c \cdot 10^5$ ber.	f_{Ac}/f_{HAc}	φ
0·5	0·75	+186·7	−2·0	+185·6	4·083	—	0·524	0·429
1·0	1·5	191·7	3·5	190·3	4·188	4·178	0·437	0·419
2·0	3·0	198·1	5·5	197·5	3·639	3·606	0·331	0·486
3·0	4·5	202·9	6·7	204·0	3·069	3·112	0·253	0·564

Tabelle 15. $CaCl_2$.
Essigsäure = Natriumacetat = 0·01 mol. A = 0·016. B = 4·124.

c	μ	F	E_d	E_{korr}	$K_c \cdot 10^5$ gef.	$K_c \cdot 10^5$ ber.	f_{Ac}/f_{HAc}	φ
0·5	0·75	+194·8	−2·1	+193·4	5·333	—	0·391	0·328
1·0	1·5	202·6	3·7	200·5	6·166	(7·112)	0·284	0·284
2·0	3·0	214·1	5·8	212·2	6·067	6·026	0·184	0·291
3·0	4·5	223·2	7·4	222·5	5·470	5·395	0·125	0·326
4·0	6·0	232·2	8·6	233·7	4·721	4·831	0·079	0·363

Tabelle 16. $MgCl_2$.
Essigsäure = Natriumacetat = 0·01 mol. A = 0·018. B = 4·140.

c	μ	E	E_d	E_{korr}	$K_c \cdot 10^5$ gef.	$K_c \cdot 10^5$ ber.	f_{Ac}/f_{HAc}	φ
0·5	0·75	+194·0	−2·4	+192·5	5·152	—	0·410	0·340
1·0	1·5	203·9	4·0	201·5	6·266	6·397	0·261	0·273
2·0	3·0	216·3	6·4	213·8	5·794	5·649	0·174	0·310
3·0	4·5	226·5	8·1	225·0	5·093	4·989	0·109	0·350
4·0	6·0	237·1	9·5	237·0	4·276	4·406	0·069	0·398

Tabelle 17. KNO_3.
Essigsäure = Natriumacetat = 0·01 mol. A = 0·070. B = 4·411.

$c = \mu$	E	E_d	E_{korr}	$K_c \cdot 10^5$ gef.	$K_c \cdot 10^5$ ber.	f_{Ac}/f_{HAc}	φ
0·5	+176·4	+0·7	+179·4	3·020	—	0·668	0·580
1·0	174·2	0·7	179·3	2·742	2·812	0·657	0·625
1·5	171·9	0·7	178·8	2·393	2·393	0·685	0·732
2·0	168·8	0·8	177·6	2·037	2·037	0·717	0·857
3·0	163·0	0·8	175·5	1·486	1·476	0·787	1·19

Tabelle 18. $NaNO_3$.
Essigsäure = Natriumacetat = 0·01 mol. A = 0·068. B = 4·369.

$c = \mu$	E	E_d	E_{korr}	$K_c \cdot 10^5$ gef.	$K_c \cdot 10^5$ ber.	f_{Ac}/f_{HAc}	φ
0·5	+181·6	−0·7	+183·9	3·218	—	0·562	0·544
1·0	181·1	1·5	184·6	3·101	3·126	0·529	0·560
2·0	180·7	2·6	187·3	2·321	2·286	0·498	0·764
3·0	178·0	3·2	188·1	1·655	1·671	0·473	1·05
4·0	176·2	3·8	189·9	1·224	1·222	0·447	1·44

Tabelle 19. $Ca(NO_3)_2$.
Essigsäure = Natriumacetat = 0·01 mol. A = 0·0093. B = 4·356.

c	μ	E	E_d	E_{korr}	$K_c \cdot 10^5$ gef.	$K_c \cdot 10^5$ ber.	f_{Ac}/f_{HAc}	φ
0·5	0·75	+187·9	−1·9	+188·9	4·097	4·266	0·447	0·410
1·0	1·5	192·9	3·3	195·5	3·976	4·130	0·372	0·424
2·0	3·0	200·2	5·3	205·4	4·202	3·873	0·262	0·453
3·0	4·5	205·2	6·7	213·7	3·806	3·631	0·184	0·483
4·0	6·0	209·2	7·8	220·6	3·263	3·404	0·129	0·515

Tabelle 20. $Mg(NO_3)_2$.

Essigsäure = Natriumacetat = 0·01 mol. A = 0·0080. B = 4·211.

c	μ	E	E_d	E_{korr}	$K_c \cdot 10^5$ gef.	$K_c \cdot 10^5$ ber.	f_{Ac}/f_{HAc}	φ
0·5	0·75	+194·0	−2·1	+194·3	5·136	—	0·371	0·341
1·0	1·5	200·3	3·5	201·6	5·718	5·821	0·276	0·302
2·0	3·0	209·2	5·9	212·9	5·589	5·508	0·183	0·318
3·0	4·5	216·0	7·3	223·1	5·217	5·212	0·121	0·337
4·0	6·0	223·2	8·7	233·7	4·948	4·932	0·080	0·355

Tabelle 21. Na_2SO_4.

Essigsäure = Natriumacetat = 0·01 mol.

c	μ	E	E_d	E_{korr}	$K_c \cdot 10^5$ gef.	f_{Ac}/f_{HAc}	φ
0·5	0·75	+182·7	+1·1	+182·6	16·51	0·574	0·106
1·0	1·50	185·6	1·4	185·2	24·77	0·509	0·071
1·5	2·25	187·1	1·6	186·2	27·16	0·489	0·064
2·0	3·00	188·6	1·8	187·2	29·71	0·468	0·059
3·0	4·50	186·4	2·2	184·1	28·76	0·530	0·061

Tabelle 22. K_2SO_4.

Essigsäure = Natriumacetat = 0·01 mol.

c	μ	E	E_d	E_{korr}	$K_c \cdot 10^5$ gef.	f_{Ac}/f_{HAc}	φ
0·25	0·375	+176·7	+1·7	+177·4	8·535	0·714	0·206
0·5	0·75	177·9	2·4	179·0	15·49	0·661	0·109
1·0	1·50	178·1	3·3	179·5	23·24	0·640	0·075

Tabelle 23. $MgSO_4$.

Essigsäure = Natriumacetat = 0·01 mol.

c	μ	E	E_d	E_{korr}	$K_c \cdot 10^5$ gef.	f_{Ac}/f_{HAc}	φ
1·0	2·0	+193·9	−0·8	+191·2	19·82	0·408	0·089
2·0	4·0	205·1	1·5	201·1	29·63	0·273	0·059
3·0	6·0	213·5	1·9	208·5	35·67	0·202	0·049

Tabelle 24.

φ Essigsäure/φ Ameisensäure.

	μ = 0·375	0·5	0·75	1·0	1·5	2·0	3·0	4·0	4·5	6·0
KCl	—	1·05	—	0·99	—	1·07	1·06	1·03	—	—
$NaCl$	—	1·04	—	1·07	—	1·09	1·13	1·18	—	—
$BaCl_2$	—	—	1·06	—	1·10	—	1·15	—	1·20	—
$CaCl_2$	—	—	0·93	—	0·86	—	0·85	—	0·90	0·80
$MgCl_2$	—	—	0·91	—	0·91	—	1·03	—	1·16	1·31
KNO_3	—	1·05	—	1·04	1·05	1·05	1·07	—	—	—
$NaNO_3$	—	1·02	—	1·08	—	1·12	1·17	1·22	—	—
$Ca(NO_3)_2$	—	—	1·05	—	1·22	—	1·34	—	1·47	1·60
$Mg(NO_3)_2$	—	—	0·96	—	0·98	—	1·14	—	1·32	1·53
K_2SO_4	0·95	—	0·65	—	0·56	—	—	—	—	—
Na_2SO_4	—	—	0·93	—	0·95	—	0·88	—	1·02	—

2. Die Besprechung der Versuchsdaten.

Die Versuchsdaten sind für Ameisensäure in den Tabellen 1 bis 11 und für Essigsäure in den Tabellen 12 bis 23 zusammengestellt. Die Bedeutung der Bezeichnungen E, E_d und E_{korr} wurde oben schon gegeben. Alle genannten Werte sind in Millivolt angegeben. Das Vorzeichen der Potentiale bezieht sich auf die indifferente Elektrode und wird nur in der ersten Reihe der Tabellen 1 bis 23 angegeben. c ist die äquivalente Salzkonzentration und μ die Ionenstärke der Lösung nach LEWIS[1]).

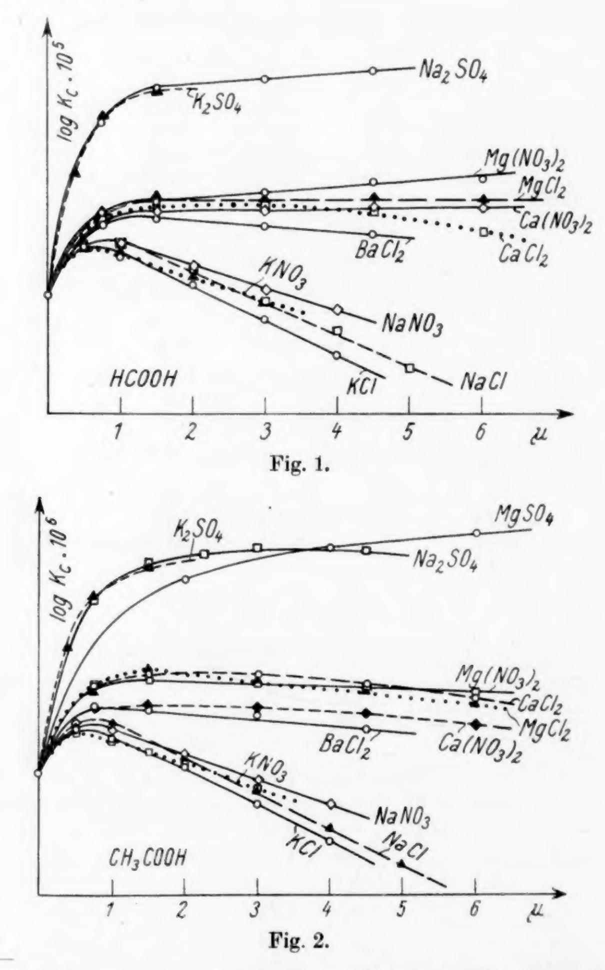


Fig. 1.

Fig. 2.

---

[1]) LEWIS, E. N. und RANDALL, N., Thermodynamik. Wien 1922. S. 332.

Wenn die log K_c-Werte gegen die Ionenstärke der Lösung aufgetragen werden (siehe Fig. 1 und 2), so erhält man bei Ameisensäure $CaCl_2$ ausgenommen und bei Essigsäure Na_2SO_4 und $MgSO_4$ ausgenommen von 1 norm. Salzkonzentration angefangen allgemein einen linearen Zusammenhang zwischen den genannten Grössen. So kann die Änderung von K_c mit der Ionenstärke der Lösung von 1 norm. Salzkonzentrationen angefangen mit der Gleichung:

$$-\log K_c = A\mu + B. \qquad (3)$$

angegeben werden. Hier sind die früheren Bezeichnungen beibehalten A und B, zwei von dem Neutralsalz abhängige Konstanten. Die A- und B-Werte sind bei den einzelnen Neutralsalzen in den Kopfleisten der Tabellen 1 bis 23 angegeben. Die nach der Formel (3) berechneten $K_{c\,(\mathrm{ber})}$ findet man in den Tabellen 1 bis 20. Wie ersichtlich, ist die Übereinstimmung zwischen $K_{c\,(\mathrm{ber})}$ und $K_{c\,(\mathrm{gef})}$ sehr gut. Die Differenzen sind allgemein kleiner als 2%. Sie überschreiten nur in einigen Fällen bei 1 norm. Salzkonzentration den Versuchsfehler.

Wenn die von Larsson und Birger[1]) bei Ameisensäure in KCl- und $NaCl$-, weiterhin bei Essigsäure in KCl-, $NaCl$-, $BaCl_2$- und $SrCl_2$-Lösungen bei 18° C erhaltenen log K_c-Werte gegen die Ionenstärke der Lösung aufgetragen werden, so erhält man von 1 norm. Salzkonzentration angefangen keinen streng linearen Zusammenhang. Die Versuchsdaten liegen nämlich auf ganz schwach gekrümmten Kurven.

Da bei Ameisensäure in $CaCl_2$- und bei Essigsäure in Na_2SO_4- und $MgSO_4$-Lösungen die K_c-Salzkonzentrationskurven gegen die Abszissenachse konkav sind, ist die beobachtete Salzwirkung kleiner, als man im Falle des linearen Zusammenhanges erwarten würde. Aus den EMK-Messungen ergibt sich nur die Aktivität der Wasserstoffionen, weiterhin sind nur die Gesamtkonzentrationen der Natriumacetat- und Essigsäure bzw. der Natriumformiat- und Ameisensäure bekannt. Wir können die Ursachen der Abweichungen nicht angeben. Dazu wäre nötig, dass die Konzentrationen der Wasserstoff- und Säureionen bzw. der undissoziierten Säure experimentell bestimmt werden. Der eventuellen Komplexbildung zwischen Säureionen und Kationen der Neutralsalze wird nämlich in der Formel (1) nicht Rechnung getragen. So geht diese Wirkung in die K_c-Werte als Neutralsalzwirkung ein. Es kann vorkommen, dass gerade die

---

[1]) Larsson, E. und Birger, A., Z. physik. Chem. (A) **156** (1931) 352, 381.

Komplexbildung die Abweichung von dem linearen Zusammenhang verursacht.

Der Verlauf der log K_c-Salzkonzentrationskurven zeigt, dass bei den beiden Säuren die Reihenfolge der Salzwirkung, $CaCl_2$ ausgenommen, dieselbe ist. Die Kurven gruppieren sich bei den beiden Säuren derweise, dass eine Gruppe die Sulfate der 1- und 2-wertigen Kationen bilden. In die zweite Gruppe gehören die Chloride und Nitrate der 1-wertigen Kationen. Die dritte Gruppe bilden die Chloride und Nitrate der 2-wertigen Metalle. Von den Chloriden und Nitraten der 1-wertigen Metalle werden die K_c-Werte in ihren konzentrierten Lösungen herabgesetzt. Die Sulfate der 1- und 2-wertigen Metalle, weiterhin die Nitrate und Chloride der 2-wertigen Kationen erhöhen bei jeder Salzkonzentration die K_c-Werte.

Um zu sehen, in welchem Masse die K_c-Werte der beiden Säuren von den verschiedenen Neutralsalzen geändert werden, wurde der K_a/K_c-Quotient berechnet. Diese Werte sind in den Tabellen 1 bis 23, wie bei LARSSON und BIRGER[1]) mit φ bezeichnet. Um von der relativen Änderung der φ-Werte ein Bild zu haben, wurden die Quotienten Essigsäure/Ameisensäure berechnet (siehe Tabelle 24). Wenn die φ-Werte der beiden Säuren gleicherweise geändert würden, so sollten diese Quotienten innerhalb der Versuchsfehler um Eins liegen. Wie ersichtlich, ist dies einigermassen bei KCl und KNO_3 erfüllt. Bei den übrigen Salzen schwanken diese Werte zwischen 0·56 und 1·60. Um die Ursachen dieses Verhaltens aufzuklären, sind Versuche im Gange.

LARSSON und BIRGER[2]) haben bei 58 verschiedenen 1-wertigen organischen Säuren bei 18° C in KCl- und $NaCl$-Lösungen bis 3·0 mol. Salzkonzentration die K_c-Werte bestimmt. Wenn bei diesen Säuren die log K_c-Werte gegen die Ionenstärke der Lösung aufgetragen werden, so erhält man, von 1 norm. Salzkonzentration angefangen, keinen streng linearen Zusammenhang. Wenn die Säure/Ameisensäure-Quotienten berechnet werden, so erhält man in der Mehrzahl der Fälle innerhalb ±10% bei den beiden Salzen um Eins liegende Werte. Die grösste Abweichung macht 37% aus. Diese Quotienten sind ziemlich stark konzentrationsabhängig. Da einstweilen keine Gesetzmässigkeiten aufgezeigt werden können, so sehen wir von der ein-

[1]) LARSSON, H. und BIRGER, A., Z. physik. Chem. (A) **156** (1931) 313.

[2]) LARSSON, E. und BIRGER, A., Z. physik. Chem. (A) **156** (1931) 393; **157** (1931) 356; **159** (1932) 314, 320; **165** (1933) 61.

gehenden Besprechung bzw. von der Wiedergabe der Resultate der Berechnungen ab.

In einer neulich erschienenen Arbeit haben KILPATRICK, CHASE und RIESCH[1]) die K_c-Konstanten von Essigsäure in verschieden konzentrierten KCl-Lösungen nach einer colorimetrischen, linear katalytischen Methode bzw. nach EMK-Messungen bestimmt. Die nach den drei verschiedenen Methoden gewonnenen Versuchsdaten stimmen miteinander und mit den von uns gewonnenen Daten gut überein.

Auch an dieser Stelle möchten wir für die Unterstützung dieser Arbeit dem ROCKEFELLER-Fonds danken.

[1]) KILPATRICK, M., CHASE, E. F. und RIESCH, L. C., J. Amer. chem. Soc. **56** (1934) 2051.

Szeged (Ungarn), Zweites Chemisches Institut der Universität.

Oktober 1934.

Die Anwendung der Spektralanalyse zur quantitativen Bestimmung von Alkalien und Erdalkalien.

IV. Mitteilung: Die Mikroanalyse von Kalium und Calcium.

Von

W. H. Jansen, J. Heyes und C. Richter.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 10. 11. 34.)

Die in den Mitteilungen II und III in dieser Zeitschrift näher beschriebene spektralanalytische quantitative Bestimmung von Natrium und Lithium wird auch auf Kalium und Calcium ausgedehnt, worüber vorliegende Arbeit berichtet.

Zur Steigerung der Empfindlichkeit der Methode wird eine verbesserte Zerstäubungsapparatur beschrieben, deren Besonderheit in einem Zerstäuber mit verstellbarer Düse und einer ringförmigen Gestaltung des Zerstäubungsgefässes besteht. Diese Anordnung ermöglicht ein Arbeiten mit nur 5 cm^3 entsprechend verdünnter Analysenflüssigkeit.

Für die Kaliumbestimmung wurde die Grundlinie 7665—7690 Å gewählt und gleichzeitig die Infrarotplatte angewendet, da dieses Gebiet durch diese Platte am besten erschliessbar ist. Die Bestimmungsmethode für Kalium arbeitet mit einer Fehlergrösse bis zu 8%. Es werden Beispiele für ihre praktische Anwendung bei der Kaliumbestimmung im menschlichen Blutserum gebracht.

Für die Calciumbestimmung wurde die Linie 4227 Å benutzt. Da bei der Messung der Calciumlinie die geringfügige Schwärzung des Bandenuntergrundes mit in diese einbezogen ist, ergibt sich daraus eine grössere Ungenauigkeit gegenüber den Untergrundmessungen bei Alkalimetallen, deren Linien im klaren Untergrunde liegen. Die Folge ist eine grössere Fehlermöglichkeit, die für die Calciumbestimmung in den vorliegenden Fällen bis zu 10% ausmacht.

Zum Schluss findet eine kritische Besprechung des von uns entwickelten spektrographischen Verfahrens zur quantitativen Bestimmung einzelner Alkalien und des Calciums gegenüber demjenigen von LUNDEGÅRDH satt, das er in seiner letzten Monographie ausführlich schildert und empfiehlt.

In den vorhergehenden Mitteilungen I bis III[1]) haben wir berichtet über die spektralanalytische quantitative Mikrobestimmung von Natrium und Lithium in Lösungen und im Blutserum durch Messung der diesen Elementen entsprechenden Emission in Flammen, die mit den zu untersuchenden Lösungen gleichmässig gespeist werden. Gemessen wird die Schwärzung des aufgenommenen Spektrogramms. Die Berechnung des Gehaltes wird durch Einordnung der bei der zu

[1]) JANSEN und HEYES, Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **211** (1932) 75. JANSEN und HEYES, Z. physik. Chem. (A) **168** (1934) 257. JANSEN, HEYES und RICHTER, Z. physik. Chem. (A) **168** (1934) 277.

analysierenden Lösung erhaltenen Schwärzung in diejenigen bekannter Testlösungen vorgenommen.

Es war natürlich naheliegend, diese Versuche auch auf Kalium und Calcium auszudehnen. Das Ziel, die Bestimmung in biologischen Flüssigkeiten bei Verwendung kleinster Probemengen durchzuführen, machte es notwendig, die Nachweisempfindlichkeit für Kalium und und Calcium zu steigern, was mit der für die Natrium- und Lithiumbestimmung angewandten Apparatur nicht ohne weiteres möglich war.

Für die Empfindlichkeitssteigerung wurde die Zerstäuberanordnung so abgeändert, dass eine geringere Menge Versuchsflüssigkeit benötigt, und dass die in die Flamme eintretende Flüssigkeitsmenge stärker vernebelt und regulierbar gestaltet wird.

Apparatur.

Wir haben deshalb den früher gebrauchten Glaszerstäuber verlassen, weil die Anfertigung der jeweils notwendigen Düsenöffnung zeitraubend und mühevoll war. Es wurde ein Zerstäuber aus Feinsilber mit verstellbarer Düse konstruiert. Ferner haben wir das eigentliche Zerstäubungsgefäss, wie es LUNDEGÅRDH im Jahre 1929 beschrieben hat[1]), und wie wir es für die Natriumbestimmung als sehr brauchbar verwendeten[2]), ebenfalls verlassen und es durch ein ring- bzw. rohrförmiges Zerstäubungsgefäss ersetzt, das oben mit dem Brenner durch Schliff fest verbunden ist. Die beigegebene Fig. 1 zeigt den senkrechten Schnitt durch die veränderte Zerstäubungs- und Brennereinrichtung, und Fig. 2 die vergrösserte Darstellung des konischen Kappenteiles des eigentlichen Feinsilberzerstäubers.

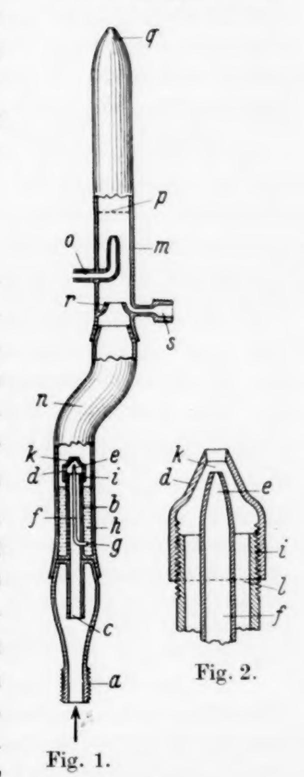


Fig. 1.

Fig. 2.

Die Zuführung der Pressluft erfolgt durch das Rohr *a* der Zerstäuberanordnung. Mit *b* ist der eigentliche Zerstäuber (auch Injektor) bezeichnet, der bei *c* die Press-

[1]) Die quantitative Spektralanalyse der Elemente. Jena: Fischer 1929. S. 31.

[2]) JANSEN und HEYES, Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **211** (1932) 75. Z. physik. Chem. (A) **168** (1934) 257.

luft aufnimmt und bei *d* mit einer konischen Kappe versehen ist, in deren hohlkegeligen Innenraum das konische Endstück *e* des Rohres *f* endet. Dieses für die Zufuhr der zu zerstäubenden Flüssigkeit bestimmte Rohr *f* mündet bei *g* in den ringförmigen Behälter *h*, der zur Aufnahme der zu untersuchenden bzw. zu zerstäubenden Flüssigkeit bestimmt ist. Bei dieser ringförmig ausgestalteten Form genügen zur Füllung 2 cm^3 der zu untersuchenden Flüssigkeit, so dass unter Berücksichtigung der notwendigen vorherigen Spülung mit der Analysenflüssigkeit im ganzen 5 cm^3 dieser für eine Untersuchung ausreichen. Es ist in das Belieben des Untersuchers gestellt, die Füllung auch mit einer grösseren Menge bis zu 5 cm^3 vorzunehmen, es muss aber jeweilig immer die gleiche Menge bei den zu vergleichenden Flüssigkeiten angewendet werden. Das konische Kappenstück *d* ist mit dem Zerstäubungsrohr *b* durch ein Feingewinde *i* verbunden, so dass die Stellung dieser hohlkegeligen Kappe *d* gegen das Zerstäubungsrohr *b* beliebig verändert werden kann. Hierdurch kann die Grösse des Ringschlitzes *k*, der sich zwischen dem hohlkegeligen Kappenstück *d* und dem konischen Mundstück *e* des Ansaugrohres *f* befindet, beliebig eingestellt werden, ebenso wie es möglich ist, den Druck der bei *a* eingeführten Pressluft in der erforderlichen Weise zu bemessen. Durch die geeignete Grösseneinstellung des Ringschlitzes *k* wird bewirkt, dass bei entsprechender Bemessung des Druckes der Pressluft die Austrittsgeschwindigkeit der Pressluft aus dem Zerstäuberrohr *b* und damit die angesaugte Flüssigkeitsmenge und dadurch schliesslich die Menge des in der Flamme zu analysierenden Stoffes das gewünschte Mass erreicht. Um eine möglichst gute Dichtung dieser Verschraubung zwischen hohlkegeligem Konusstück und Zerstäubungsrohr zu erzielen, ist das Gewinde möglichst lang und von kleinster Steighöhe angefertigt. In der Gegend des Schraubengewindes ist das Ansaugrohr zwecks besserer Stabilisierung mit dem Zerstäubungsrohr durch eine Scheibe *l* fest verlötet, die kreisrunde Löcher für den Luftdurchtritt hat. — Die Konstanterhaltung des Zerstäubungsdruckes, für welchen wir bei unserer Zerstäubungsanordnung mit 20 bis 40 cm Quecksilbersäule gleich etwa $^1/_4$ bis $^1/_2$ Atm. und 60 cm Wassersäule Acetylendruck auskamen, haben wir uns dadurch erleichtert, dass oberhalb der Quecksilbermenisken in den beiden Schenkeln des *U*-förmigen Manometers verschiebbare Kontakte angebracht wurden, bei deren Berührung mit dem Quecksilber der Stromkreis einer elektrischen Lampe geschlossen und dadurch die kleinste Druckänderung sofort angezeigt wird.

Die das Gemisch aus Pressluft und zerstäubter Flüssigkeit aufnehmende Leitung *m* weist bei *n* eine starke Krümmung auf, so dass die schweren Tropfen aus dem Gemisch darin ausgeschieden werden. Das Acetylengas wird in der Leitung *m* durch die Kapillare *o* eingeführt. Oberhalb dieser Kapillare ist ein Platinnetz *p* vorgesehen, um die Mischung weiter zu begünstigen. Aus dem gleichen Grunde ist der Abstand zwischen der Brennermündung *q* und dem Acetyleneintritt *o* unverhältnismässig gross gewählt und derart bestimmt, dass sich an der Brennermündung eine vollkommen homogene Mischung einstellt, wodurch eine stetig gleichbrennende Flamme erzielt wird. Das an den Wandungen der Leitung *m* niedergeschlagene Kondensat wird im Ringtrichter *r* aufgefangen und bei *s* abgeleitet.

Es seien noch kurz unsere Versuchsergebnisse zum Zwecke einer weiteren Empfindlichkeitssteigerung durch Anwendung einer breiteren

Flammenschicht mitgeteilt. — Nach den Angaben der Amerikaner[1]) wurden zu diesem Zweck an Stelle des Brenners mit runder Öffnung ein Metallbrenner mit schlitzförmiger Öffnung angewendet, dessen Schlitzlänge 13·5 cm betrug, und der in der Kollimatorrichtung des Spektralapparates stand. Diese breite Flamme bewirkte aber eine Verstärkung der *CH*-Banden der Acetylenflamme, so dass die eigentlichen Spektrallinien, auf die es uns ankam, für Kalium 4047 und für Calcium 4227 Å, in dem annähernd kontinuierlichen Untergrund verschwanden. Indem wir die Acetylenflamme durch eine Wasserstoffflamme ersetzten, um die *CH*-Banden dadurch zu vermeiden, wurde die Kaliumlinie 4047 und die Calciumlinie 4227 Å nicht mehr stark genug angeregt, so dass diese Versuche einer Flammenänderung zum Zweck der Empfindlichkeitssteigerung nicht zum Ziele führten.

Kaliumbestimmung.

Bei dem Bemühen, die quantitative Kaliumbestimmung mit Hilfe der Kaliumlinie 4047 Å durchzuführen, zeigte sich, dass die *KJ*-Lösung von molarer Konzentration erst bei $^1/_{1000}$ Verdünnung bei der Spektrographie eine eben sichtbare, und erst bei $^1/_{500}$ Verdünnung eine photometrierbare Intensität bei einer Belichtungsdauer von 10 Minuten ergab. Unser Bestreben ging dahin, die Empfindlichkeit über das genannte Mass noch zu steigern, weshalb wir für die quantitative Bestimmung die Linie 7665 bis 7690 Å wählten, die als Grundlinie die stärkste Intensität erwarten liess. Dieses Gebiet war aber nur durch Verwendung der neuerdings von der Agfa eingeführten Infrarotplatte zu erschliessen. Bei unseren Untersuchungen über die Brauchbarkeit der verschiedenen Platten erwies sich die Agfa 730 Rapid als bestgeeignet für die photographische Darstellung der Kaliumlinie bei 10 Minuten Belichtungsdauer.

Wir haben in unserer II. Mitteilung den Grundsatz aufgestellt, dass jede spektroskopische Flammenanalyse zunächst durch Ermittlung jenes Konzentrationsbereiches, in welchem die Schwärzungskurve nahezu linear verläuft, einzuleiten ist. Die Linearität ergibt sich aus den Schwärzungskurven *A* und *B* in Fig. 3a und *C* in Fig. 3b.

Aus der Kurve *A* geht hervor, dass ihr linearer Teil in den Konzentrationsbereich einer molaren *KJ*-Lösung zwischen 1:15000 und einem Punkt, der zwischen 1:10000 und 1:6000 liegt, hineinfällt.

[1]) Locher, Herdon L., Physic. Rev. **31** (1928) 466.

Wenn man diesen Abschnitt in näher beieinanderliegende Konzentrationen aufteilt, so ergibt sich, wie in der Kurve *B* dargestellt wird, dass die Linearität zwischen 1:15000 und 1:7500 vorhanden ist. Es ist klar, dass die genannten Konzentrationsgebiete im Hinblick auf ihre Linearität nur für die in diesem Falle gewählten Versuchsbedingungen Geltung haben. Ändert man z. B. die Zerstäubungsgrösse, so erhält man natürlich eine andere Schwärzungskurve, wofür wir das Beispiel in der Kurve *C* bringen, in welcher der lineare Bereich zwischen 1:50000 und 1:20000 einer molaren *KJ*-Konzentration fällt.

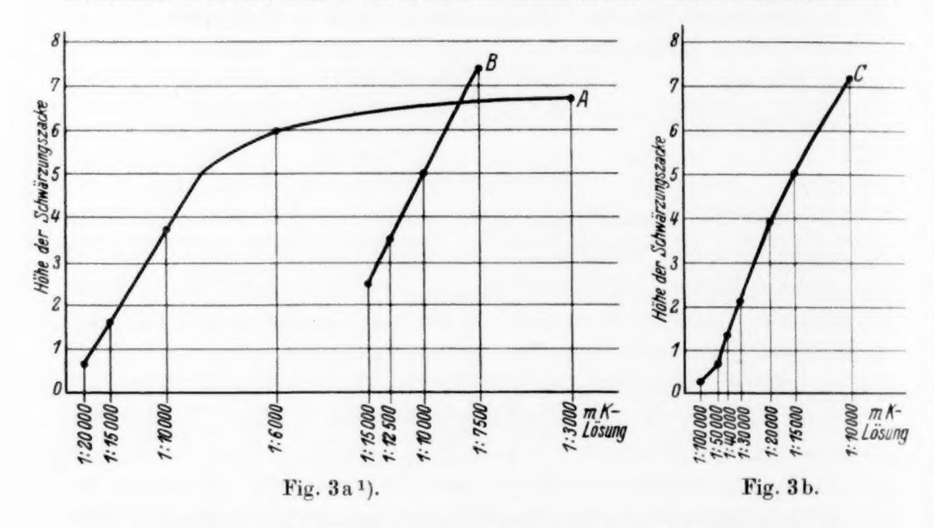


Fig. 3a [1]). Fig. 3b.

Die folgende Tabelle 1 zeigt zur Illustration eine Anzahl Analysenergebnisse, unter anderem auch die zahlenmässigen Belege, auf Grund welcher die vorstehenden Schwärzungskurven entstanden sind. Da wir die Messungen ja mit den an sich bekannten *KJ*-Lösungen gemacht haben, liess sich auch durch Vergleich des jeweilig bekannten Kaliumgehaltes in der Lösung mit den analysierten Werten der Gesamtfehler der Analysenmethode bestimmen.

Zur Berechnung sei bemerkt, dass diese nach der in der I. Mitteilung angegebenen Interpolationsformel erfolgt ist.

[1]) Die Verschiedenheit der Grösse der Schwärzungszacke bei Lösungen gleicher Konzentration in den beiden Kurven *A* und *B* der Fig. 3a rührt von der verschiedenen Einstellung der Photometerempfindlichkeit her, die jedesmal so vorgenommen wurde, dass für die stärkste zu photometrierende Schwärzung gerade ein Ausschlag über die ganze Photometerplattenbreite erzielt wurde.

Tabelle 1.

Analysen-Nr.	Kaliumjodidlösung	Nullinienabstand d. Schwärzungszacke	Bekannter *K*-Gehalt in mg%	Analysierter *K*-Gehalt in mg aus d. nächstbenachbarten Werten	Abweichung in %	Analysierter *K*-Gehalt aus den Endwerten	Abweichung in %
111	1/100000	2·47	0·0391				
	1/50000	6·33	0·0782				
	1/40000	12·5	0·0978				
	1/30000	19·86	0·1303	0·1252	− 3·8	0·1342	+ 3·1
	1/20000	38·71	0·1955	0·211	+ 7·7	0·2263	+13·0
	1/15000	50·23	0·2606	0·2634	+ 0·8	0·2838	+ 8·9
	1/10000	71·93	0·391				
125	1/80000	15·70	0·04889				
	1/60000	38·80	0·06517	0·06527	+ 0·15		
	1/50000	57·05	0·0782				
137	1/15000	25·35	0·2606				
	1/12500	36·40	0·313	0·319	+ 1·9	0·3204	+ 2·24
	1/10000	49·90	0·391	0·3896	− 0·4	0·394	+ 0·8
	1/7500	72·90	0·520				
140	1/15000	32·00	0·260				
	1/12500	40·95	0·313	0·3158	+ 0·9	0·3271	+ 4·5
	1/10000	53·16	0·391	0·4100	+ 4·85	0·4176	+ 6·8
	1/7500	67·08	0·521				

Aus der Tabelle ist ersichtlich, dass bei Interpolation zwischen nächstniedrigen und nächsthöheren Konzentrationen der Fehler der Kaliumbestimmung gering ist, indem er mit Ausnahme eines Falles nur bis zu 5 % ansteigt und in diesem einen Falle den Maximalwert von 8 % nicht ganz erreicht. Wir sind also berechtigt, von einer Fehlergrösse von 8 % zu sprechen, welche dieser Kaliumbestimmungsmethode anhaftet. Bei Interpolation zwischen Konzentrationsgrössen, die weiter auseinander liegen, wie beispielsweise 1:40000 bis 1:10000, ergeben sich naturgemäss im allgemeinen grössere Fehler, wie die betreffende Rubrik in der Tabelle 1 zeigt. Diese Fehler erklären sich zwanglos aus der in der Kurve *C* der Fig. 3b ersichtlichen Krümmung der Schwärzungskurve, die bereits bei einer Konzentration von 1:20000 einsetzt. Wir befinden uns also bei Anwendung dieser Interpolation ausserhalb des linearen Bereiches und konnten zum Ausgleich bei Untersuchungen unbekannter Lösungen in solchen Fällen jene Korrekturen anbringen, über welche in unserer II. Mitteilung auf S. 264 näheres berichtet ist. Indessen führt der einfachere und sicherere Weg über enger beieinanderliegende Konzentrationsbereiche, deren Schwärzungskurven absolut linear sind. Wir haben deshalb bei allen

unseren Kaliumuntersuchungen als Testlösung die molare KJ-Lösung von Konzentration 1:15000, 1:10000 und 1:7500 angewandt. Als ein praktisches Beispiel wird in Tabelle 2 das Analysenprotokoll einer Kaliumbestimmung im veraschten Blutserum gebracht, dessen Werte bei geringer prozentualer Abweichung untereinander um 23 mg % liegend mit der chemischen Analyse vollkommen übereinstimmen. Weil die Kaliumbestimmung in saurer Aschelösung erfolgt, müssen die Testlösungen naturgemäss ebenfalls denselben Säuregrad haben, da nach unseren vergleichenden Versuchen zwischen sauren und wässerigen Lösungen der Säurezusatz die Zerstäubungsgrösse beeinflusst. Wir haben gerade dieses Beispiel gewählt, um gleichzeitig darzutun, dass trotz zunehmender Schwärzung der Platte nach einer Richtung hin (also ein Plattenfehler!) doch die Analysenresultate gute Übereinstimmung aufweisen, sofern man die zu untersuchenden Lösungen jedesmal zwischen zwei Testlösungen photographiert.

Tabelle 2.

Analysen-Nr.	Lösung	Nullinien-abstand d. Schwärzungszacke	Bekannter K-Gehalt in mg pro Liter	Analysierter K-Gehalt in mg pro Liter	Abweichung in %	K-Gehalt im Serum in mg pro 100 cm³
145 1	KJ 1:15000 H_2SO_4 1:100	8·5	2·60			
2	KJ 1:10000 H_2SO_4 1:100	34·2	3·91	4·072	4·1	
3	KJ 1:7500 H_2SO_4 1:100	54·0	5·20			
4	Serum 1:50 H_2SO_4 1:100 Veraschung I	44·3	—	4·60	—	23·0
5	KJ 1:15000 H_2SO_4 1:100	11·8	2·60			
6	Serum 1:50 H_2SO_4 1:100 Veraschung I	41·2	—	4·50	—	22·5
7	KJ 1:7500 H_2SO_4 1:100	52·0	5·20			
8	Serum 1:50 H_2SO_4 1:100 Veraschung II	43·1	—	4·64	—	23·2
9	KJ 1:15000 H_2SO_4 1:100	11·0	2·60			
10	Serum 1:50 H_2SO_4 1:100 Veraschung II	55·0	—	4·64	—	23·2
11	KJ 1:7500 H_2SO_4 1:100	67·0	5·20			
12	Serum 1:50 H_2SO_4 1:100 Veraschung III	57·2	—	4·71	—	23·6
13	KJ 1:15000 H_2SO_4 1:100	15·0	2·60			
14	Serum 1:50 H_2SO_4 1:100 Veraschung III	63·0	—	4·58	—	22·9
15	KJ 1:7500 H_2SO_4 1:100	78·0	5·20			

Calciumbestimmung.

Für die Calciumbestimmung war zunächst wieder die Auswahl der für die Messungen verwendbaren Linien zu treffen. Von dem Versuch, die im Roten liegenden Calciumbanden zu verwenden, musste abgesehen werden, da je nach der chemischen Bindung des Calciums im Molekül das Aussehen der Bande sich ändert. Die rote Calciumlinie 6162 Å fiel immer zu schwach aus, als dass sie für die Photometrierung brauchbar gewesen wäre. Die stärkste Calciumlinie 4227 Å eignete sich für die Messung am besten. Indessen liegt sie innerhalb einer *CH*-Bande, die von der Acetylenflamme herrührt. Demnach setzt sich die bei ihr gemessene Schwärzung aus der *CH*-Bandenschwärzung und ihrer eigenen Schwärzung zusammen. Die Messung des Bandenuntergrundes fällt bei der Photometrierung der einzelnen Aufnahmen auf einer Platte nicht gleichmässig aus. Dieser Fehler geht in die Schwärzung der eigentlichen Calciumlinie ein, wenn man als diese die Differenz aus den beiden Messungen der Linie und des Untergrundes annimmt. Die Messung der geringen Schwärzung des Bandenuntergrundes fällt bei der Calciumlinie nicht so gleichmässig aus, wie die Untergrundsmessungen bei anderen, im klaren Untergrunde liegenden Linien. Dies führt naturgemäss zu einer grösseren Ungenauigkeit der einzelnen Schwärzungsmessungen der Calciumlinie und damit der Mengenbestimmung. Nach LUNDEGÅRDHs neueren Mitteilungen[1]) sollen die dadurch bewirkten grösseren prozentualen Abweichungen durch die Bildung eines Quotienten aus Linien- und Untergrundschwärzung verbessert werden. Wir selbst haben hierüber keine Erfahrungen.

Den folgenden Kurven- und Tabellenbelegen für die Calciumanalyse liegt die Linie 4227 Å zugrunde. Die Belichtungsdauer betrug 2 Minuten. Die Aufnahmen wurden mit Agfa-Superpanplatten ausgeführt. Der Linearitätsbereich für das Calcium ergibt sich aus den beiden Schwärzungskurven in Fig. 4.

Wir haben zwei Beispiele der Linearität in verschiedenen Konzentrationsgebieten der molaren Calciumnitratlösung in genannten Kurven demonstriert, und zwar in der ersten Kurve einer Calciumnitratkonzentration von 1:100000 bis 1:10000 und in der zweiten Kurve einer solchen von 1:10000 bis 1:1000. Es bedarf nach dem früher Gesagten keines besonderen Hinweises mehr, dass lediglich die

[1]) Die quantitative Spektralanalyse der Elemente. II. Teil. Jena: Fischer 1934. S. 48ff.

veränderten Versuchsbedingungen (Zerstäubungsdruck, Zerstäubungsgrösse) die Veränderung des linearen Bereiches bewirken. Die beiden Kurven sind bei verschiedenen Konzentrationen annähernd linear. Sie zeigen jedoch nicht die klare Linearität, wie wir sie bei den verschiedenen Alkalielementen geschildert haben, deren Linien eine Schwärzungsmessung gegen den klaren Untergrund erlauben und eine typische nach oben gekrümmte Form ergeben, während im vorliegenden Falle für das Calcium die einzelnen Messpunkte zwar geringe, aber doch willkürliche Abweichungen von einer exakten Geraden aufweisen. Es ist ohne weiteres einleuchtend, dass genannte Kurven einen viel grösseren Linearitätsbereich für das Calcium zeigen, als

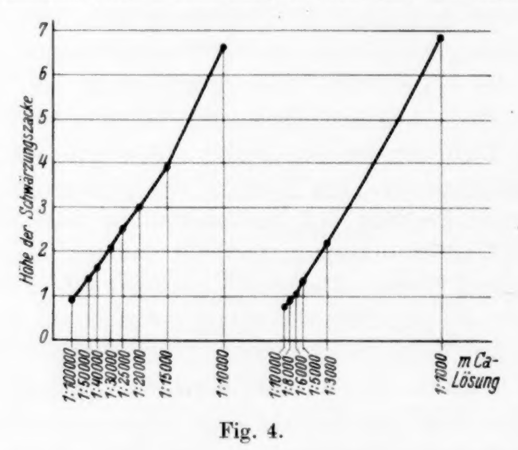


Fig. 4.

dies bei den Alkalielementen bisher der Fall war, bei denen die Resonanzlinien verwendet wurden, die bei grösseren Konzentrationen durch die Selbstabsorption in den kälteren Teilen der Flamme eine Abflachung der Schwärzungskurve hervorrufen.

Die nächste Tabelle 3 bringt den zahlenmässigen Beleg für eine Anzahl solcher Analysenresultate. Die Analysen Nr. 97 und 138 sind die Zahlenbelege für die wiedergegebenen Kurven in Fig. 4. Der prozentuale Fehler, der der Calciumbestimmung anhaftet, wurde, genau wie bisher, durch Vergleich des jeweils bekannten Calciumgehaltes der Testlösung mit den analysierten Werten ermittelt, wodurch der Gesamtfehler der Analysenmethode bestimmt ist.

Aus der Tabelle ist ohne weiteres zu erkennen, dass bei Interpolation zwischen den nächstbenachbarten Werten und den Endwerten in allen Fällen mit zwei Ausnahmen eine Fehlergrösse bis zu 10% besteht.

Tabelle 3.

Analysen-Nr.	Calciumnitratlösung	Nullinienabstand d. Schwärzungszacke	Bekannter *Ca*-Gehalt in mg pro Liter	Analysierter *Ca*-Gehalt in mg aus den nächstbenachbarten Werten	Abweichung in %	Analysierter *Ca*-Gehalt aus den Endwerten	Abweichung in %
97	1/100000	8·65	0·4007				
	1/50000	13·5	0·8014	0·791	− 1·1		
	1/40000	16·1	1·0017	0·971	− 3·0	0·957	− 4·3
	1/30000	21·6	1·3363	1·334	—	1·286	− 3·6
	1/25000	26·0	1·6028	1·671	+ 4·3	1·555	− 2·8
	1/20000	30·0	2·0034	1·923	− 3·8	1·795	−10·0
	1/15000	39·2	2·6726	2·503	− 6·0	2·35	−11·6
	1/10000	66·5	4·0070				
111	1/50000	16·4	0·8014				
	1/40000	21·0	1·0017	1·061	+ 6·0	1·063	+ 6·0
	1/30000	23·8	1·3363	1·15	−14·0	1·221	− 9·0
	1/25000	32·7	1·6028	1·76	+ 9·9	1·73	+ 8·1
	1/20000	37·8	2·0034	1·88	− 6·0	2·03	+ 1·5
	1/15000	52·4	2·6726	2·84	+ 6·4	2·82	+ 5·6
	1/10000	72·9	4·0070				
124	1/50000	29·3	0·8014				
	1/40000	38·3	1·0017	1·033	+ 3·1		
	1/25000	60·3	1·6028				
134	1/10000	5·35	4·007				
	1/10000	5·40	4·007				
	1/6000	10·15	6·679	7·40	+ 9·6	7·15	+ 7·1
	1/6000	10·55	6·679				
	1/3000	19·75	13·358				
	1/3000	18·45	13·358	12·30	− 7·9	12·70	− 4·9
	1/1000	62·45	40·070				
	1/1000	61·90	40·070				
138	1/10000	6·15	4·007				
	1/8000	7·70	5·009	4·77	− 4·8	4·97	− 0·6
	1/6000	11·60	6·679	7·04	+ 5·4	7·42	+10·9
	1/5000	13·35	8·014	7·88	− 1·6	8·48	+ 5·9
	1/3000	20·80	13·358	12·74	− 4·6	13·16	− 1·5
	1/1000	63·90	40·070				
144	1/20000	13·74	2·004				
Säure	1/10000	27·75	4·007	3·98	− 3·0		
1 : 5	1/5000	58·48	8·014				
	1/20000	18·15	2·004				
	1/10000	30·54	4·007	3·94	− 1·5		
	1/5000	55·83	8·014				

Schlussbemerkungen: Wir glauben, in unseren Mitteilungen I bis IV überzeugend dargetan zu haben, dass das spektrophotometrische oder besser spektrographische Verfahren zur quantitativen Bestimmung einzelner Alkalien und auch des Calciums eine recht brauchbare und schnell ausführbare Methode ist. Wir befinden uns mit dieser Fest-

stellung in völliger Übereinstimmung mit den sehr umfangreichen spektrographischen Untersuchungen, wie sie LUNDEGÅRDH gerade in seiner Monographie „Die quantitative Spektralanalyse der Elemente" ausführlich beschrieben hat[1]). Wir können die darin gemachten Ausführungen, soweit sie sich auf die Flammenemission von Alkalimetallen und Calcium beziehen, voll bestätigen. Die Arbeiten LUNDEGÅRDHS und unsere eigenen fallen in den letzten 3 Jahren zeitlich zusammen. Wenngleich wir anfänglich uns an die Erfahrungen LUNDEGÅRDHS und seiner Mitarbeiter angelehnt haben, so sind wir in der Entwicklung der Methodik dann doch unsere eigenen Wege gegangen, so dass bei ihrer Ausführung doch einige wichtige Unterschiede gegenüber LUNDEGÅRDH bestehen.

Wir haben in unserer II. Mitteilung die Notwendigkeit erwiesen, bei der spektroskopischen Flammenanalyse denjenigen Konzentrationsbereich zu ermitteln, in welchem die Schwärzungskurve nahezu linear verläuft. Da bei geringeren Intensitäten der Linien der Nullinienabstand der Schwärzungszacke direkt proportional den Intensitäten ist, und wir nur in diesem Gebiet der strengen Proportionalität gearbeitet haben, brauchten wir den Zusammenhang zwischen grösserer Intensität und Schwärzung, bei welcher eine logarithmische Abhängigkeit besteht, nicht zu berücksichtigen. Bei unserer Methodik üben wir eine stetige Kontrolle über das wirkliche Vorhandensein der Linearität dadurch aus, dass wir jedesmal drei Testlösungen an den Anfang und an das Ende der Platte setzen und das Spektrum der zu untersuchenden Lösung immer wieder zwischen die beiden Spektren der grössten und kleinsten Testkonzentration einordnen.

Wir haben auf diese Weise auch den manchmal störenden Plattenfehler in weitgehendem Masse eliminiert. LUNDEGÅRDH dagegen ermittelt aus einer grossen Anzahl Aufnahmen von Testlösungen (aus etwa 1000 Aufnahmen pro Element die besten) eine Normalkurve. Er bestimmt gleichzeitig mit den Schwärzungen der zu untersuchenden Flüssigkeiten die Schwärzungen dreier Testlösungen von bekannter Konzentration. Dann ermittelt er die zu diesen Schwärzungen zugehörigen Konzentrationen in der Normalkurve und stellt den Faktor fest, mit dem jede dieser drei in der Normalkurve gefundenen Konzentrationen sich in die wirklich verwendete Konzentration überführen lässt. Ist dieser Faktor bei allen drei Testkonzentrationen

[1]) Loc. cit.

derselbe, so bestimmt LUNDEGÅRDH die Konzentration der zu untersuchenden Lösung dadurch, dass er die zu der bei ihr gefundenen Schwärzung zugehörige Konzentration in der Normalkurve graphisch ermittelt und diese mit dem bei den Testlösungen gefundenen Faktor multipliziert.

Gegen diese Art der Berechnung und graphischen Einordnung lassen sich manche Einwände erheben. Einer der wichtigsten scheint uns darin zu liegen, dass die Ungleichheiten der photographischen Schicht, die jeder photographischen Platte anhaften, zuweilen so stark sind, dass Dickenunterschiede bis zum Doppelten der normalen Schichtdicke in den verschiedenen Plattenbezirken vorkommen können (BANDERMANN[1]). Wenn wir die LUNDEGÅRDHschen Tabellen über die Bildung der Umrechnungsfaktoren durchsehen[2]), so fällt uns auf, dass bei allen Fällen mit einer einzigen Ausnahme immer wieder ein Wert erscheint, der aus der Reihe der sonst nahe beieinanderliegenden Werte merklich herausfällt, und wir stimmen mit ihm darin überein, dass sicherlich der sogenannte Plattenfehler hierfür verantwortlich zu machen ist. Wenn dieser auch bei unserer Art der Ermittlung der einzelnen Werte durch Einordnung der untersuchten Lösungen immer wieder zwischen die bekannten Testlösungen keineswegs ganz vermieden werden kann, so ist er doch auf das grösstmögliche Minimum reduziert.

Ein weiterer Unterschied in der Zerstäubungsapparatur zwischen LUNDEGÅRDH und uns besteht darin, dass LUNDEGÅRDH, um eine feinere Zerstäubung der Flüssigkeit zu erreichen, einen hohen, konstanten Druck der Pressluft (bis zu 7 Atm.) anwendet und dabei die Flüssigkeitsdüse variiert, während es uns gelingt, durch Variation der Pressluftdüse bei unverändert bleibender Flüssigkeitsdüse schon mit einem Druck von $^1/_2$ bis $^3/_4$ Atm. auszukommen. Hinzu kommt, dass wir durch eine rohrförmige Gestaltung der Zerstäubungsanordnung eine kleinere Menge Analysenflüssigkeit (2 bis 5 cm^3) benötigen, während LUNDEGÅRDH infolge seiner grösseren Zerstäubungseinrichtung 5 bis 15 cm^3 Analysenflüssigkeit braucht. In unserer Vereinfachung der Zerstäubungsapparatur scheint uns eine wesentliche Verbesserung zu liegen.

LUNDEGÅRDH wählt neuerdings zur Bestimmung der einzelnen Elemente gerade jene Linien, die in dem von der Flamme hervor-

---

[1]) BANDERMANN, W. H. E., Z. Physik **90** (1934) 266. [2]) Loc. cit., S. 49/50.

gebrachten Untergrund liegen, um durch gleichzeitige Messung dieses Untergrundes neben der Linie eine Korrektur seiner Werte für eine Verbesserung ihrer Genauigkeit zu gewinnen. Wir dagegen suchen, möglichst diesen von der Flamme hervorgebrachten Untergrund zu meiden, und haben für die Bestimmung der vorgenannten Elemente die Grundlinien gewählt (Natrium = 5890 bis 5896, Lithium 6707, Kalium 7665 bis 7699). Indem wir gerade diese Grundlinien wählten, konnten wir wegen ihrer grössten Empfindlichkeit die Nachweisbarkeitsgrenze für die einzelnen Elemente sehr tief herabdrücken. Da die Grundlinie für Kalium im Roten liegt, ergab sich naturgemäss die Anwendung von Infrarotplatten zur Darstellung dieser Linie, während wir für die anderen Elemente mit Superpanplatten auskommen. Aus dem Gesagten ergibt sich auch ohne weiteres, dass eine Untergrundmessung zur Verringerung der Fehlergrösse für uns in Wegfall kam. Wir erwähnten schon oben, dass wir keine Erfahrung mit der Korrektur durch Untergrundmessung besitzen.

Uns will trotz unserer mehrjährigen guten Erfahrungen, die wir mit der spektrographischen Methode zur quantitativen Bestimmung der Alkalien gemacht haben, und trotz der Genauigkeit, die wir mit ihr erzielten, dennoch scheinen, dass die Kostspieligkeit der hierfür notwendigen Apparatur sowie die relativ hohen Betriebskosten der Analyse, ferner die Umständlichkeit und der Zeitaufwand des Verfahrens das Suchen und Forschen nach ihrer Vereinfachung durchaus rechtfertigen. Es sind hierfür die direkten Messungen der Lichtintensitäten der einzelnen Elemente empfohlen worden und vielfach praktisch geübt. Soweit sie mit blossem Auge erfolgen, ergeben sie ganz brauchbare Annäherungswerte, allerdings nur für den Bereich des Sichtbaren und für linienreiche Elemente (Scheibe u. a.[1])). Soweit sie mit Hilfe der Photozellen unter Verstärkung des Photostromes durchgeführt wurden (Lundegårdh[2])), ergaben sich hierbei infolge der Verwendung der Verstärkerröhren so erhebliche Fehlergrössen, dass zu ihrer Anwendung nicht geraten werden kann. Wir werden in unseren weiteren Mitteilungen über Arbeiten berichten, die eine gute Anwendbarkeit des photoelektrischen Verfahrens zur quantitativen Elementbestimmung ermöglichen.

[1]) Scheibe, G. und Limmer, H., Metallwirtsch. **11** (1932) 107. Forschungsber. des Gute Hoffn. Hütte Konz. **2** (1932) 35. Scheibe, H., Angew. Chem. **44** (1931) 594.
[2]) Lundgårdh, loc. cit., II., S. 104ff.

Ist das nach der elektroosmotischen Methode an keramischen Diaphragmen gemessene elektrokinetische Potential von der Stromstärke abhängig?

Von

J. Velišek und **A. Vašiček.**

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 23. 10. 34.)

Durch elektroosmotische Messungen an keramischen Diaphragmen wurde festgestellt, dass die in 1 Sekunde übergeführte Lösungsmenge stets proportional der angewandten Stromstärke ist. Deswegen ist auch das elektrokinetische Potential ζ, berechnet nach der Formel (2), im ganzen Konzentrationsbereiche der untersuchten Lösungen von der Stromstärke unabhängig. Dieses Resultat stimmt mit der Theorie von HELMHOLTZ-SMOLUCHOWSKI überein und widerspricht den Resultaten von SCHÖNFELDT, der an gleichen keramischen Diaphragmen eine Abhängigkeit des elektrokinetischen Potentials von der Stromstärke findet.

In der letzten Zeit wird die Frage diskutiert, ob im Sinne der Theorie von HELMHOLTZ und SMOLUCHOWSKI das elektrokinetische Potential bei den Strömungspotentialen vom Druck und bei der Elektroosmose von der Stromstärke abhängig ist.

Das elektrokinetische Potential ζ wird bei der Methode des Strömungspotentials nach der Formel:

$$\zeta = C\,E/P \tag{1}$$

und bei der elektroosmotischen Methode nach der Formel:

$$\zeta = C\,v/I \tag{2}$$

berechnet. In diesen Formeln, wo $C = 4\,\pi\eta\,\lambda/\varepsilon$ ist, bedeutet E das bei dem Drucke P gemessene Strömungspotential, v die in 1 Sekunde durch die Stromstärke I elektroosmotisch übergeführte Lösungsmenge, η den Koeffizienten der inneren Reibung, λ die spezifische Leitfähigkeit und ε die Dielektrizitätskonstante der untersuchten Lösung.

Bei der Methode der Strömungspotentiale erfordert die erwähnte Theorie, dass in der graphischen Darstellung der Abhängigkeit des Strömungspotentials E vom Drucke P die entsprechenden Geraden vom Koordinatenursprung ausgehen. Mit dieser Abhängigkeit beschäftigen sich die Arbeiten von ETTISCH und ZWANZIG[1]), welche

[1]) ETTISCH, G. und ZWANZIG, A., Z. physik. Chem. (A) **147** (1930) 151; **160** (1932) 385.

Abweichungen von der linearen Abhängigkeit festgestellt haben. Dagegen konnte BULL[1]) keinerlei Abweichungen konstatieren, seine Resultate erfüllen streng das lineare Gesetz. Diese Unstimmigkeit ist um so merkwürdiger, da alle genannten Forscher mit fast demselben Material und in fast gleichen Lösungen arbeiteten.

Diesbezügliche elektroosmotische Messungen hat SCHÖNFELDT[2]) an keramischen Diaphragmen der Staatlichen Porzellan-Manufaktur in Berlin, die mit P_1, P_3, P_{10} und P_{28b} bezeichnet sind, ausgeführt. Nach diesen Untersuchungen soll die Abhängigkeit des elektrokinetischen Potentiales ζ von der angewandten Stromstärke I bestehen. Durch unsere elektroosmotischen Messungen, die an gleichen Diaphragmen im weitesten Konzentrationsbereiche desselben Elektrolyten (KCl) ausgeführt wurden, konnten wir die Abhängigkeit des elektrokinetischen Potentiales von der Stromstärke nicht bestätigen.

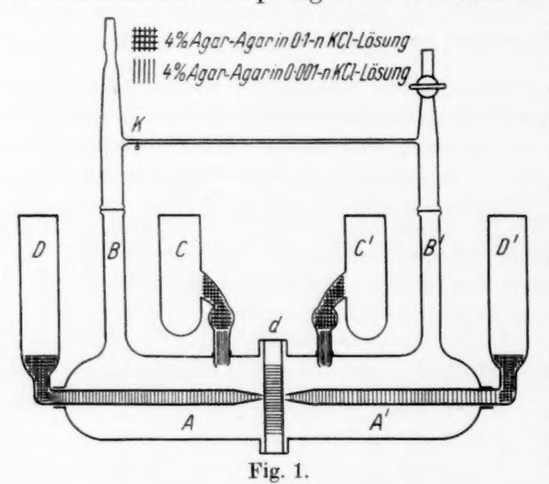


Fig. 1.

Die Konstruktion des Apparates[3])[4]) zur Ausführung unserer Messungen ist aus Fig. 1 ersichtlich.

Beschreibung des Apparates.

Das untersuchte Diaphragma wurde in einem aufgeschliffenen Glasringe wasserdicht mit Paraffin eingefasst, zwischen die eingeschliffenen Flanschen der beiden Hauptbestandteile des Apparates A und A′ eingelegt; die wasserdichte Verbindung wurde durch weissen Siegellack erreicht. An die beiden vertikalen Seitentuben B und B′, die zum Füllen des Apparates mit der untersuchten Elektrolytlösung dienten, wurde ein weiterer Teil der Apparatur, bestehend aus einer

[1]) BULL, H. B., Kolloid-Z. **66** (1934) 20. [2]) SCHÖNFELDT, N., Wiss. Veröff. Siemens-Konzern **12** (1933) 39. [3]) VELÍŠEK, J. und VAŠÍČEK, A., Chemické Listy **26** (1932) 507; **27** (1933) 361. Collect. trav. chim. Tchécoslov. **4** (1932) 428. [4]) VAŠÍČEK, A., Chemické Listy **26** (1932) 503. Sborník české vysoké školy technické v Brně **7** (1933) 29; **8** (1934) 32.

kalibrierten Glaskapillare K und zwei Öffnungen zum Nachfüllen, wasserdicht angesetzt. In der Glaskapillare ist ein Platindraht eingeschmolzen, an dessen Spitze eine Gasblase elektrolytisch entwickelt werden kann, durch deren Bewegung die elektroosmotische Überführung gemessen wird.

Die Stromzuführung geschieht durch die reversiblen, mit Silberchlorid überzogenen Silberelektroden in Gefässen C und C'. Die Potentialdifferenz an dem Diaphragma wird mittels der in derselben Weise präparierten und in die Seitengefässe D und D' eingesetzten Elektroden, gemessen. Beide Elektrodenpaare tauchen in eine 1·0 norm. KCl-Lösung, deren Verbindung mit der untersuchten Elektrodenlösung in A und A' durch eine Schicht von 0·1 norm. KCl-Lösung mit 4% Agar-Agar vermittelt wird, der eine zweite Schicht von 0·001 norm. KCl mit 4% Agar-Agar folgt. Dadurch wird die Diffusion von KCl aus der Elektrodenlösung in die untersuchte Elektrolytlösung in A und A' verhindert, was besonders bei Untersuchung von sehr verdünnten Lösungen wichtig ist.

Das Füllen des Zuleitungsweges mit zwei Lösungen von Agar-Agar ist besonders bei den Stromzuführungselektroden von Bedeutung, denn dadurch wird infolge der Verminderung des elektrischen Widerstandes das Schmelzen der Agar-Agarlösung durch die JOULEsche Wärme, besonders bei längerer Belastung mit grösseren Stromstärken (bis zu 100 mA), verhindert.

Die Stromstärke wird durch den einen Widerstand reguliert und an Messinstrumenten (mit Messbereichen von 3, 10, 30, 75 und 150 mA) abgelesen. Bei der Ausführung der Messungen verfolgte der eine Beobachter die Bewegung der Gasblase mit der Stoppuhr, während der andere die Stromstärke auf der konstanten Höhe zu erhalten hatte.

Die Messergebnisse.

Die Messungen in wässerigen Lösungen von KCl an keramischen Diaphragmen der Berliner Staatlichen Porzellan-Manufaktur P_1, P_3, P_{10} und P_{28b} ergeben das folgende Resultat: Die in 1 Sekunde elektroosmotisch übergeführte Lösungsmenge v ist durchwegs der Stromstärke I direkt proportional, was im Sinne der Gleichung (2) bedeutet, dass das elektrokinetische Potential ζ nicht von der Stromstärke I abhängt.

Die Überführungsmessungen wurden zuerst bei ansteigender und dann bei abnehmender Stromstärke vorgenommen. In der folgenden Tabelle sind Ergebnisse der Überführungsmessungen mit dem Dia-

phragma P_1 in 0·0056 und 0·01 norm. KCl-Lösungen wiedergegeben. Auf demselben Diaphragma und in dem Konzentrationsbereiche von 0·01 bis 0·0056 norm. hat nämlich SCHÖNFELDT eine starke Abhängigkeit des elektrokinetischen Potentiales ζ von der Stromstärke festgestellt.

Diaphragma P_1.

Konzentration 0·00559 norm.			Konzentration 0·0103 norm.		
I mA	T sec	$v \cdot 10^3$ cm³	I mA	T sec	$v \cdot 10^3$ cm³
2	77·1	0·518	2·5	115·4	0·346
4	38·4	1·04	5·0	56·1	0·712
6	25·0	1·60	7·5	37·2	1·07
8	19·3	2·07	10·0	27·8	1·44
10	15·0	2·66	12·5	22·2	1·80
12	12·4	3·22	15·0	18·5	2·16
14	10·8	3·70	17·5	15·7	2·54
			20·0	13·8	2·89
			22·5	12·4	3·22

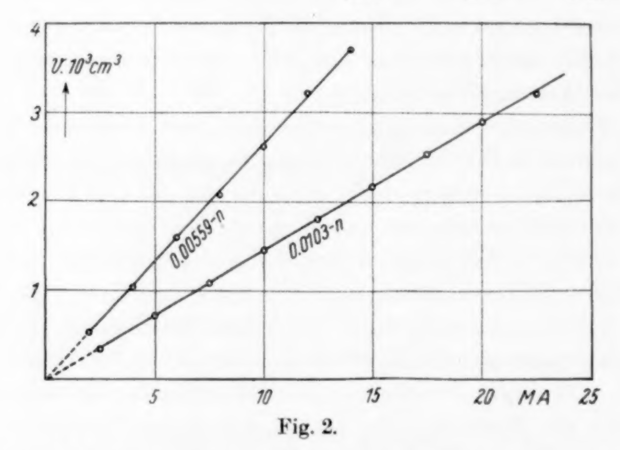


Fig. 2.

Aus der Tabelle sowie aus der graphischen Darstellung (Fig. 2) der übergeführten Lösungsmenge v als Funktion der Stromstärke I ist die Unabhängigkeit des elektrokinetischen Potentials ζ von der Stromstärke I klar ersichtlich.

Zu diesem Resultate möchten wir noch bemerken, dass BÜRGL[1]) nach der Methode des Strömungspotentials an einem anderen Diaphragma P_{26b} die lineare Abhängigkeit des Strömungspotentials vom Drucke festgestellt hat.

[1]) BÜRGL, B., Das elektrokinetische Potential am keramischen Diaphragma und an der Pergamentpapiermembrane unter Anwendung der Strömungspotentialmethode. Acta Soc. Sci. Nat. Mor. **7**, 1, F 53, Brno 1931. Siehe auch BABOROVSKÝ, G., und BÜRGL, B., Collect. trav. chim. Tchécoslov. **3** (1931) 563.

Diskussion der Messergebnisse.

Die Resultate, die SCHÖNFELDT in seiner Abhandlung „Über die Abhängigkeit des elektrokinetischen Potentials von der Stromstärke" (loc. cit.) anführt, betreffen die Messungen an den Diaphragmen P_1, P_3, P_{10} und P_{28b} in 0·05% KCl-Lösungen. Da die Angabe fehlt, ob sich die Konzentration auf 1000 cm³ oder 1000 g bezieht, so können wir diese Konzentration als 0·005 bis 0·01 norm. betrachten. Dieser Konzentrationsbereich ist schon zu sehr nahe an der oberen Konzentrationsgrenze der elektroosmotischen Erscheinungen, so dass man diese Werte des elektrokinetischen Potentials nicht als charakteristisch betrachten kann. Diese Tatsache ist sehr wichtig, weil die Resultate von SCHÖNFELDT in der Literatur als charakteristisch und typisch für das elektrokinetische Potential an keramischen Diaphragmen angesehen werden[1]).

Im Gegensatz zu den Messungen von SCHÖNFELDT ergeben unsere Untersuchungen das Resultat, dass die in 1 Sekunde übergeführte Lösungsmenge v direkt proportional der angewandten Stromstärke I ist und dass deswegen das elektrokinetische Potential ζ von der Stromstärke unabhängig ist. SCHÖNFELDT findet die grösste Abhängigkeit bei dem Diaphragma P_1, auf Grund unserer Messungsergebnisse können wir auf eine solche Abhängigkeit überhaupt nicht schliessen, wie es aus der Tabelle und Diagramm ersichtlich ist.

Das Verhältnis unserer Resultate zu denjenigen von SCHÖNFELDT ist dasselbe wie das Verhältnis der Versuchsergebnisse von BULL zu denen von ETTISCH und ZWANZIG.

---

[1]) PRAUSNITZ, P. H. und REITSTÖTTER, J., Elektrophorese, Elektroosmose, Elektrodialyse. Dresden und Leipzig 1931. PRAUSNITZ und REITSTÖTTER z. B. (loc. cit., S. 85) führen in ihrem Kompendium SCHÖNFELDTS Beobachtungen an, denen zu Folge das elektrokinetische Potential grösser wird, wenn die Stromstärke von 5 mA auf 25 mA steigt, dass aber bei nachfolgender Abnahme der Stromstärke auf 5 mA das elektrokinetische Potential einen grösseren Wert aufweist als bei der ersten Messung. Unsere Messungen hatten, wenn wir die Frage des elektrokinetischen Potentials auf die Überführung von Lösungen übertragen, nichts ähnliches aufgewiesen. Die gemessenen Überführungen waren im Gegenteil bei abnehmender Stromstärke in manchen Fällen kleiner, was aber wahrscheinlich stets von einer ungenügenden vorherigen Durchspülung des Diaphragmas durch die Elektrodenlösung herrühren dürfte, da wir bei unseren Messungen stets von verdünnteren zu konzentrierteren Lösungen übergingen.

II. Physikalisches Institut der Technischen Hochschule in Brünn.

(Vorläufige Mitteilung.)

Katalytische Wirkung von Ammoniumsalzen und Ammonosäuren auf die Ammonolyse des Santonins in flüssigem Ammoniak.

Von

A. I. Schattenstein.

(Eingegangen am 13. 11. 34.)

Es wurde die Ammonolyse von Santonin in flüssigem Ammoniak polarimetrisch untersucht. Die katalytische Wirkung von Ammonosäuren und Ammoniumsalzen wurde festgestellt und die katalytische Aktivität der letzteren wurde quantitativ miteinander verglichen.

Die Arbeiten von Franklin, Kraus und ihrer Schule zeigten, dass die Lösungen von Ammoniumsalzen in flüssigem Ammoniak sich wie Säuren verhalten. Zu demselben Ergebnis führt auch die allgemeine Theorie der Säuren und Basen von Brönsted.

Die vorliegende Untersuchung setzt sich zum Ziel, eine quantitative Charakteristik der katalytischen Aktivität von Säuren und später auch von Basen in flüssigem Ammoniak zu geben. Weiter unten werden einige Ergebnisse über die Kinetik der Ammonolyse des Santonins in flüssigem Ammoniak angeführt. Die genannte Reaktion verläuft nach unveröffentlichten Untersuchungen von S. Medwedieff und A. Abkin unter Spaltung des Laktonringes und Bildung des Amides der Santoninsäure gemäss:

$H_3C \cdot C$ $HC \cdot O \cdot CO$ / C / OC $CH \cdot CH \cdot CH_3$ / HC CH_2 / C / $HC \cdot CH_2$ / CH_3 $+ NH_3 =$ $H_3C \cdot C$ $HC \cdot OH$ $CONH_2$ / C / OC $CH \cdot CH \cdot CH_3$ / HC CH_2 / C / $HC \cdot CH_2$ / CH_3

Die Beobachtung des Reaktionsverlaufes wurde polarimetrisch geführt. Eine besondere Konstruktion des Polarimeterrohres ermöglichte eine Genauigkeit der Ablesung bis auf 0·02°[1]). Der Vergleich

[1]) Eine kurze Mitteilung über die Methodik und einige Ergebnisse wurden in dem Shurn. fis. Chim. (russ.) 4 (1933) 703—705 veröffentlicht.

der spezifischen Drehung des chemisch reinen Amides der Santoninsäure und des Reaktionsproduktes zeigte, dass die Reaktion quantitativ verläuft.

Bei der Berechnung nach der Reaktionsgleichung für erste Ordnung wuchs die Konstante der Reaktionsgeschwindigkeit bei 10° von 0·00024 am Anfang der Reaktion bis auf 0·00060 gegen Ende derselben. Die entsprechenden Werte der Konstanten sind bei 20° 0·00048 bzw. 0·00100. Das Anwachsen der Konstante zeigt, dass die Reaktion als autokatalytisch betrachtet werden kann. Dies wird auch dadurch bestätigt, dass bei Zugabe von Santoninsäureamid zum reagierenden Santonin, und zwar in einer Menge, die der am Ende der Reaktion gebildeten entspricht, die Geschwindigkeitskonstante schon am Anfang den Wert 0·00112 (bei 20°) annimmt. Dieses Ergebnis konnte vorausgesehen werden, da Säureamide nach der FRANKLINschen Theorie in flüssigem Ammoniak die Eigenschaften von Säuren aufweisen. Katalyse wird auch in Anwesenheit von Harnstoff beobachtet, da der letztere eine Aquoammoncarbonsäure darstellt. Der mittlere Wert der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bei 20° und 0·98 norm. Harnstoff ist 0·0067.

Im Falle der Katalyse mit Ammoniumsalzen erhielten wir bei 20° folgende Werte die auf 2 bis 5% genau sind:

Normalität	NH_4NO_3	NH_4Cl	NH_4Br	NH_4J	NH_4OOCCH_3
0·01	0·0054	0·0053	0·0054	0·0054	—
0·03	0·0118	0·0148	0·0150	0·0159	—
0·05	0·0218	0·0242	0·0241	0·0235	—
0·10	0·0431	0·0496	0·0496	0·0405	0·0412
0·10	0·0431	—	0·0482	0·0405	0·0406

Die letzte Zeile zeigt die Reproduzierbarkeit der Resultate.

Beim Vergleich der Säurekatalyse in Wasser und in flüssigem Ammoniak muss die grössere Basizität (Affinität zum Proton) und die kleinere Dielektrizitätskonstante des Ammoniaks berücksichtigt werden. In Ammoniaklösung kann man erwarten, dass erstens diejenigen Säuren, die in Wasser zu den schwachen gerechnet werden müssen, stärker werden, zweitens, dass die Geschwindigkeitskonstante in verdünnten Lösungen der verschiedenen Ammoniumsalze, in welchen NH_4^+ die Säure darstellt, den gleichen Wert hat und drittens, dass die individuellen Unterschiede in der Stärke der Säuren bei grösserer Verdünnung auftreten als in Wasser. Diese Erscheinungen wurden in der Tat beobachtet.

Man kann feststellen, dass sich die kinetische Aktivität der Ammoniumsalze in flüssigem Ammoniak von deren thermodynamischen Aktivität unterscheidet. Messungen des Dampfdruckes bei 15°, die gemeinsam mit Frl. L. USKOWA ausgeführt wurden, zeigten, dass die Ammoniumsalze, nach ihrer thermodynamischen Aktivität geordnet, folgende Reihe bilden: $NH_4J > NH_4NO_3 > NH_4Br > NH_4Cl$[1]).

Die Untersuchung wird fortgesetzt. Unter anderem soll auch der Salzeffekt studiert werden, der im flüssigen Ammoniak besonders deutlich auftreten sollte. Die ausgearbeitete Methodik wird gleichzeitig benutzt, um Beobachtungen über die Drehung der Polarisationsebene des Lichtes in Lösungen von optisch aktiven Stoffen in verflüssigten Gasen anzustellen.

[1]) Siehe auch HUND, H. und LARSEN, W. E., J. physic. Chem. **38** (1934) 801 bis 807.

Moskau, KARPOW-Institut für physikal. Chemie, Labor. für verflüssigte Gase.
